THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE

GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Alain DERONZIER

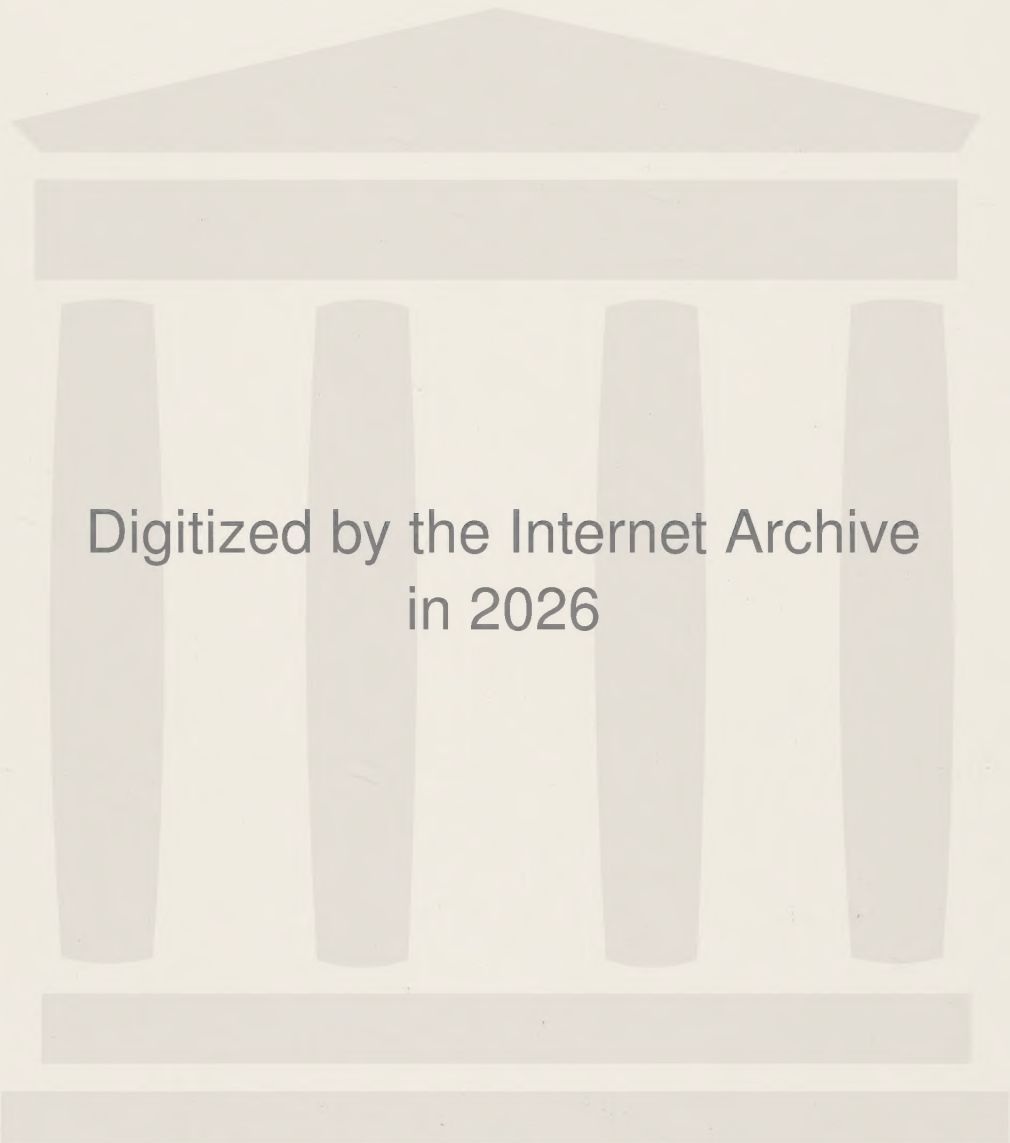
INFLUENCE DU MILIEU SUR LES MECANISMES D'OXYDATION DES PHENOTHIAZINES ET DES BIPHENOTHIAZINYLES

Soutenue le 31 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. G. CAUQUIS PRESIDENT

J. GUITTON

Mme J. BONNIER EXAMINATEURS


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534927_0047

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Alain DERONZIER

INFLUENCE DU MILIEU SUR LES MECANISMES D'OXYDATION DES PHENOTHIAZINES ET DES BIPHENOTHIAZINYLES

Soutenue le 31 octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. G. CAUQUIS PRESIDENT

J. GUITTON

M^me^ J. BONNIER EXAMINATEURS

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique Industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies Infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, sous la direction de Monsieur le Professeur CAUQUIS. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'attention constante qu'il a portée à mes recherches.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame BONNIER, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble et à Monsieur GUITTON, Maître de Conférence à cette même Université, pour avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Qu'il me soit également permis de remercier tous mes camarades de laboratoire et plus spécialement D. SERVE et E. VIEIL pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

Enfin je ne saurais oublier de remercier Mademoiselle ANNA et Mademoiselle BOSSA ainsi que Monsieur SOLLIER qui ont permis la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.	
I - Oxydation anodique des phénothiazines.	3
II - Oxydation chimique.	4
CHAPITRE II : OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES PHENOTHIAZINES-3,7 DISUBSTITUEES.	
I - Etude en milieu acide fort.	9
1 - Etude de la première vague.	11
2 - Etude de la deuxième vague.	13
II - Etude en milieu basique fort.	16
1 - Cas de la diméthoxy-3,7 phénothiazine.	18
2 - Cas de la dibenzo (c,h) phénothiazine.	21
3 - Cas de la ditertiobutyl-3,7, de la diméthyl-3,7 phénothiazine et de la phénothiazine.	23
4 - Cas de la dithiocyano-3,7 phénothiazine.	23
5 - Cas de la dinitro-3,7 phénothiazine.	23
III - Etude en milieu basique de force moyenne et faible.	24
1 - Force moyenne.	24
2 - Force faible : cas de l'eau.	24
IV - Conclusion.	27
CHAPITRE III : ETUDE DE LA DISMUTATION.	
I - Résolution mathématique.	30
1 - Problème général.	30
2 - Cas particulier.	34
II - Application à la diméthoxy-3,7 phénothiazine et conséquences.	41
1 - Echelle de basicité dans l'acétonitrile.	41
2 - Déformation de la courbe voltampérométrique.	46
III - Conclusion.	

CHAPITRE IV : FORMATION ET OXYDATION ANODIQUES DE QUELQUES BIPHENOTHIAZINYLES.

I - Formation des biphénothiazinyles. 48
1 - La phénothiazine. 48
a) relation réactivité radicalaire-R.P.E. 49
b) relation structure des dimères-chromatographie. 50
2 - La diméthoxy-3,7 phénothiazine. 50
3 - La dibenzo (c,h) phénothiazine. 50
4 - La dithiocyano-3,7 phénothiazine. 51
5 - La ditertiobutyl-3,7 phénothiazine. 51
6 - La diméthyl-3,7 phénothiazine. 51

II - Oxydation anodique des biphénothiazinyles-1,10'. 53
1 - Le tétratertiobutyl-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10'. 53
2 - Le tétrathiocyano-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10' 62
3 - Le biphénothiazinyle-1,10'. 63

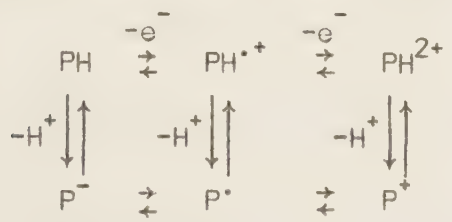
III - Etude comparative du biphénothiazinyle-1,10' et du biphénothiazinyle-3,10'. 63

IV - Conclusion. 70

PARTIE EXPERIMENTALE. 71

INTRODUCTION

L'oxydation anodique des amines aromatiques a depuis de nombreuses années constitué un sujet de choix pour cette spécialité qu'est l'Electrochimie organique. En particulier les amines secondaires qui, de par la présence du groupe $-\underset{H}{N}-$ occupent une place privilégiée parmis ces amines car leur oxydation électrochimique peut donner lieu en principe à l'observation de six espèces reliées les unes avec les autres par des réactions d'oxydo-réduction monoélectroniques et des réactions acide-base qui constituent le schéma suivant :

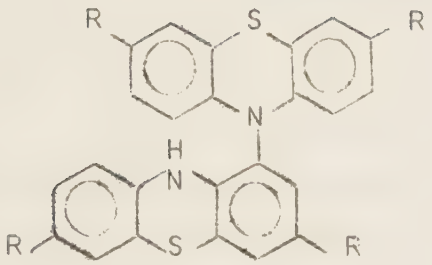


Nous nous sommes proposés d'étudier un tel ensemble complexe dans le cas de divers dérivés de la phénothiazine (qui seront notés PH dans toute la suite de ce mémoire) grâce à l'utilisation systématique de différentes techniques électrochimiques couplées à l'enregistrement des spectres d'absorption électroniques et de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Cette étude fera l'objet du deuxième chapitre, le premier chapitre étant un rappel des principaux résultats de la littérature relatifs à l'oxydation chimique et électrochimique des phénothiazines. La troisième partie sera consacrée à l'étude thermodynamique de la réaction de dismutation des radicaux cations $PH^{\cdot +}$ et neutre $P^{\cdot}$ représentée par l'équilibre :

$$PH^{\cdot +} + P^{\cdot} \underset{}{\overset{K_d}{\rightleftharpoons}} PH + P^{+}$$

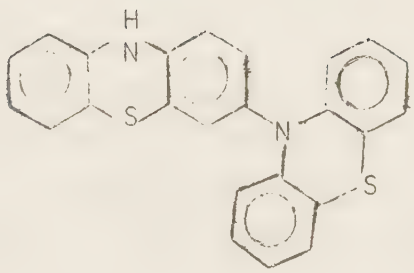
Nous appliquerons les résultats théoriques obtenus à l'exemple de la diméthoxy-3,7 phénothiazine (DMeOPH) et nous examinerons les conséquences plus générales que peut entraîner une telle étude.

Ce travail s'achèvera par l'étude de l'oxydation du biphénothiazinyle-1,10' diversement substitué (formule $\underset{\sim}{1}$) et du biphénothiazinyle-3,10' (formule $\underset{\sim}{2}$) ces composés résultant de la dimérisation des radicaux du type $P^{\cdot}$ des monomères correspondants.



R = -H, -SCN, -tBu

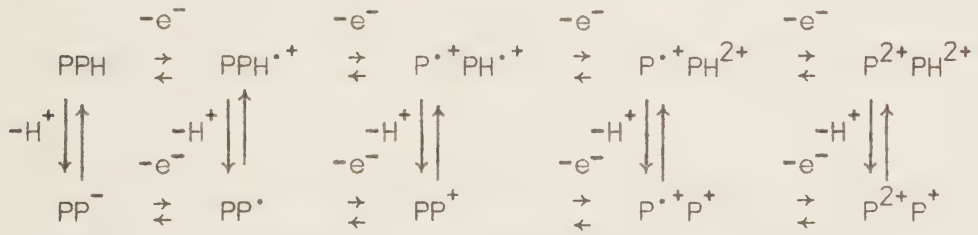
1



2

NB : la numérotation des formules recommence à chaque chapitre.

Les biphénothiazinyles (que nous noterons PPH par la suite) paraissaient en effet dignes d'un grand intérêt car ce sont des molécules modèles de composés renfermant deux sites électroactifs non identiques. Leur oxydation pouvait donc, en principe, donner naissance aux diverses espèces suivantes :



Après avoir caractérisé un certain nombre de ces intermédiaires peu communs nous montrerons que les composés 1 et 2 (dans le cas où R=H) possèdent des propriétés fondamentalement différentes. Les deux sites électroactifs sont en effet inclus dans deux systèmes résonnants mais avec des degrés de conjugaison qui ne sont pas identiques. Nous avons étudié en particulier l'influence de cette conjugaison sur les propriétés électrochimiques et physiques des espèces issues de l'oxydation.

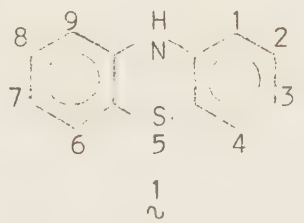
CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

De par ses propriétés pharmaceutiques remarquables la série des phénothiazines suscite depuis de nombreuses années l'intérêt des chimistes et, par conséquent, ces composés ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'historique de l'oxydation chimique et électrochimique.

I - OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES PHENOTHIAZINES.

Le comportement électrochimique de la phénothiazine à l'électrode de platine en milieu acétonitrile a été décrit par BILLON (1).



La courbe voltampérométrique obtenue en milieu acide et en milieu neutre non tamponné suffisamment déshydraté montre qu'il existe deux degrés d'oxydation distincts. Un premier transfert monoélectronique conduit au radical cation $PH^{\cdot +}$, tandis qu'un second échange monoélectronique associé à la perte d'un proton produit le cation phénothiazinium P^+.

$$PH \overset{-e^-}{\rightleftarrows} PH^{\cdot +}$$

$$PH^{\cdot +} \overset{-e^-}{\rightleftarrows} P^+ + H^+$$

Par contre en milieu basique BILLON note que l'oxydation est complexe et réalise la formation d'un "produit vert" non identifié. Dans le cas des dérivés substitués sur le noyau benzénique en position 3 et 7 ce "produit vert" ne se forme pas. Si la phénothiazine est substituée par un groupe alkyle sur l'atome d'azote (notée PR), les deux étapes d'oxydation sont alors les suivantes :

$$PR \overset{-e^-}{\rightleftarrows} PR^{\cdot +}$$

$$PR^{\cdot +} \overset{-e^-}{\rightleftarrows} PR^{2+}$$

Ce dication n'est pas stable dans l'acétonitrile et réagit avec l'eau résiduelle pour donner le sulfoxyde protoné ou non (formule 2) suivant l'acidité du milieu

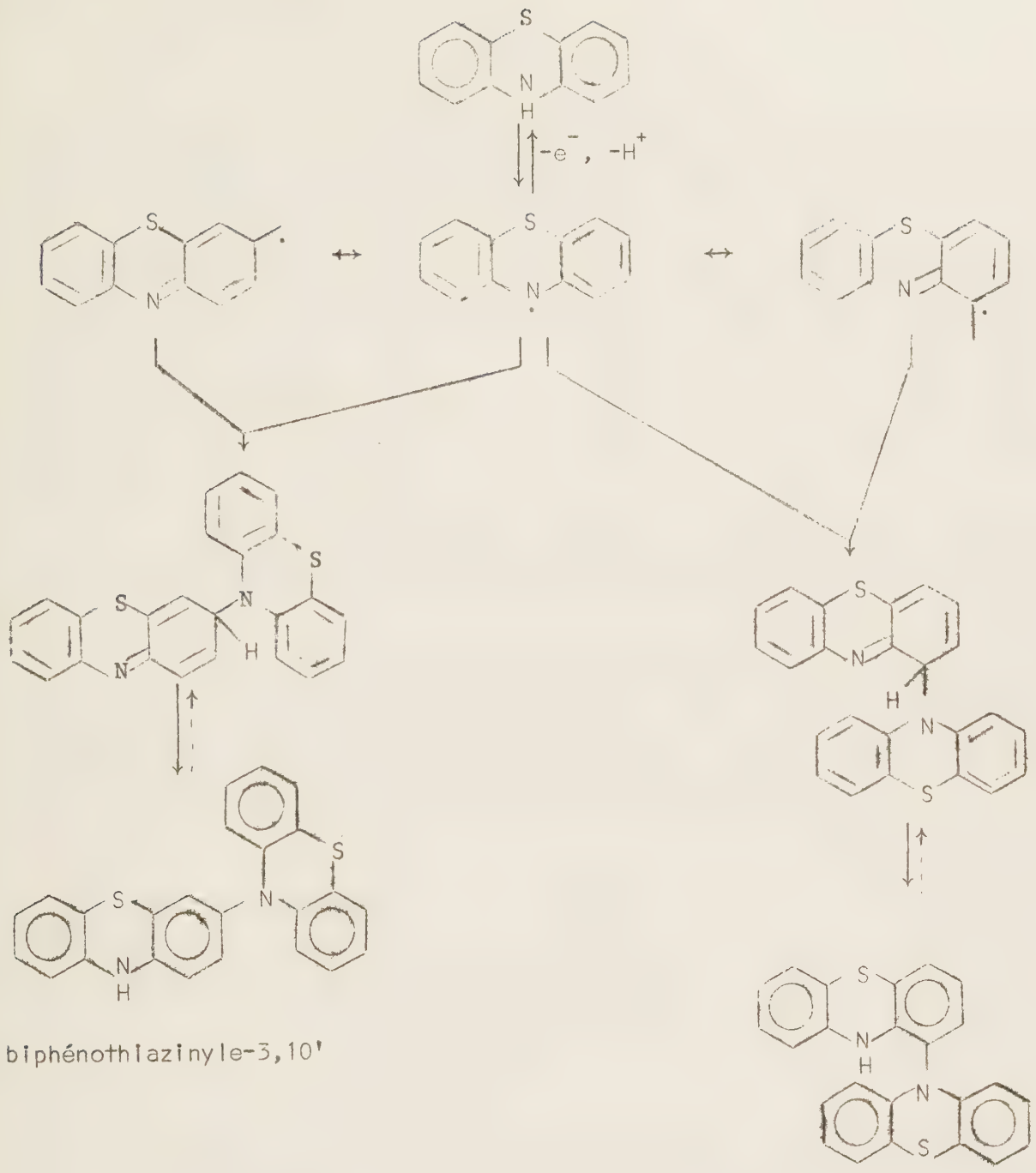
2

Cependant, ce dication PR^{2+} peut être mis en évidence si l'acétonitrile est soigneusement déshydraté (1).

II - OXYDATION CHIMIQUE.

Par dissolution de la phénothiazine dans l'acide sulfurique à 96 % SHINE et coll. (2) ont montré que l'oxydation chimique dans ce milieu procède encore par deux étapes distinctes. Si la première est identique à celle obtenue par voie électrochimique, la seconde conduit à l'acide conjugué du cation P^+, c'est-à-dire à PH^{2+}. Ainsi cette espèce particulièrement acide n'est décelable que dans des milieux très acides.

Le radical cation $PH^{\cdot+}$ est lui aussi susceptible de libérer un proton pour donner le radical neutre P°. Celui-ci a été caractérisé pour la première fois par GILBERT et coll. (3) par spectrométrie R.P.E. en traitant $PH^{\cdot+}$, en solution dans l'acétonitrile, par un tampon acqueux de PH égal à 7. Contrairement au radical cation $PH^{\cdot+}$, le radical neutre P° de la phénothiazine obtenu en milieu basique n'est pas stable et son évolution n'a été définie que récemment par TSUJINO (4) (5) (6). Celui-ci, reprenant les résultats de MUSSO (7) relatifs à la phénoxazine, a montré que P° conduit à des produits de doublement variés et qu'on particulier il se forme deux dimères isomères, les biphénothiazinyles, suivant le schéma suivant :



biphénothiazinyle-3,10'

biphénothiazinyle-1,10'

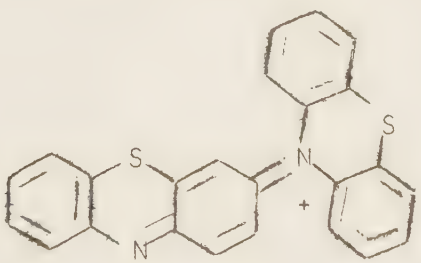
Cette oxydation peut s'effectuer soit par l'iode dans le DMSO, soit par le mélange DMSO, anhydride acétique, soit par l'acide sulfurique concentré suivie d'une neutralisation. Suivant la nature de l'oxydant, les rendements sont différents (voir tableau I.1).

Tableau I.1

Oxydant	I_2, DMSO	DMSO, Ac_2O	H_2SO_4 90%
Pourcentage de biphénothiazinyle-3,10'	64 %	42 %	35 %
Pourcentage de biphénothiazinyle-1,10'	0 %	3 %	0 %

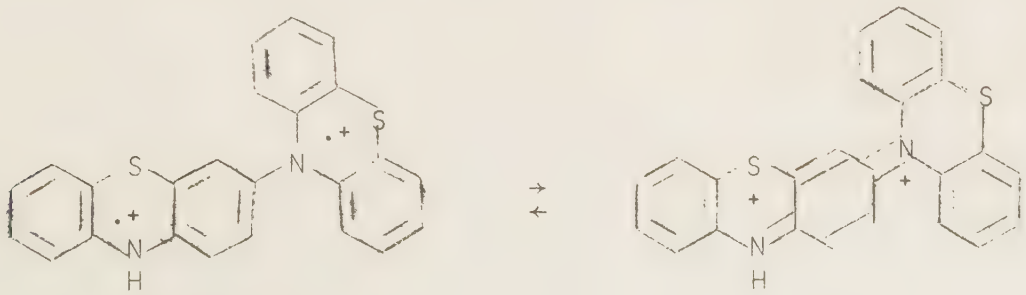
Outre ces dimères TSUJINO note qu'il se forme également des trimères mais leur purification est rendu impossible de par leur oxydation très facile.

Cette dimérisation de $P^{\cdot}$ s'accompagne toujours de la formation du "produit vert" maintes fois mis en évidence (1) (9) (8), et dont FOSTER et HANSON (8) ont été les premiers à suggérer qu'il ne serait rien d'autre que la forme cationique conjuguée PP^+ du biphénothiazinyle-3,10'



PP^+

Puis TSUJINO (4) a montré que l'oxydation du biphénothiazinyle-3,10' par l'acide sulfurique à 98 % conduit à la forme protonée de PP^+. Cette forme protonée P^+PH^+ serait en équilibre avec sa forme triplet biradicalaire $P^{\cdot+}$ $PH^{\cdot+}$ possédant un spectre R.P.E. à trois raies.



$P^{\cdot+}$ $PH^{\cdot+}$ $\rightleftarrows$ P^+PH^+

D'ailleurs, la dilution aqueuse progressive permet de passer de la forme $P^{\cdot+}PH^{+}$ à la forme PP^{+} verte.

Enfin, dernièrement, HANSON et NORMAN (11) ont préparé sans ambiguité par une méthode de synthèse originale le dimère biphénothiazinyle-3,10', puis l'ont oxydé par l'acétate de thallium (III) hydraté. Ils ont pu ainsi caractériser le cation biphénothiazinium PP^{+} à l'aide de son spectre d'absorption électronique. De même, ils ont décrit le spectre d'absorption du radical neutre P' de la phénothiazine et ont montré que la cinétique de disparition de ce dernier était du second ordre.

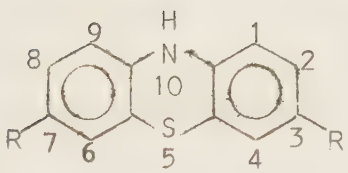
Il est à retenir de ce bref résumé bibliographique que l'oxydation en milieu basique des phénothiazines conduit à un mélange complexe de composés dont on peut isoler des biphénothiazinyles. L'oxydation de ces derniers reste mal connue et son étude par les méthodes électrochimiques n'a jamais été abordée.

CHAPITRE II

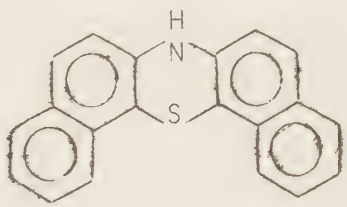
OXYDATION ELECTROCHIMIQUE

DES PHENOTHIAZINES-3,7 DISUBSTITUEES

En plus de la phénothiazine elle-même nous avons étudié l'oxydation électrochimique dans l'acétonitrile de quelques phénothiazines disubstituées en position 3 et 7 (1) et de la dibenzo [c, h] phénothiazine (2) qui est en fait une phénothiazine-3,7 disubstituée particulière.



1

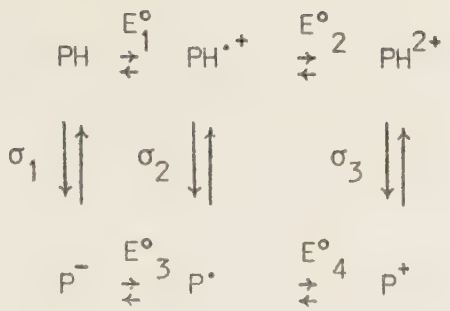


2

Dans la formule 1, R peut représenter -OMe, -Me, -C (Me)$_3$, -SCN, -NO$_2$ ou -H.

Cette substitution en position para sur les cycles par rapport à l'atome d'azote a pour but de stabiliser le radical neutre P$^\bullet$ correspondant. Nous avons vu en effet dans le premier chapitre que la position privilégiée du doublement de P$^\bullet$ est la position 3 sur le cycle benzénique et par symétrie la position 7. En bloquant ces deux sommets nous pouvions espérer rendre ce radical moins réactif.

Nous avons choisi comme milieu l'acétonitrile Et_4NClO_4 10^{-1} M car il autorise l'emploi de base de force variée (1). Cette propriété est mise à profit pour préciser le chemin réactionnel emprunté par l'oxydation dans des milieux à caractère acido-basique différents et de déterminer un certain nombre de paramètres thermodynamiques du système à six constituants représenté ci-après :



Les E° sont les potentiels normaux des couples oxydo-réducteurs mono-électroniques simples, tandis que les σ caractérisent chacun des couples acido-basiques dans un milieu donné et représentent le rapport de la concentration de la forme basique et celle de la forme acide de l'espèce au degré d'oxydation considéré.

I - ETUDE EN MILIEU ACIDE FORT.

Le premier milieu étudié est le milieu acide fort réalisé à l'aide de l'acide perchlorique à 70 % dans l'eau en quantité cinq fois stoechiométrique. L'oxydation dans ce milieu est le cas le plus simple et le mieux connu (2). En effet, comme pour la phénothiazine elle-même, la courbe voltampérométrique de ces composés 10^{-3} M obtenue à l'aide d'une électrode à disque de platine poli tournant à 600 tours mn^{-1} possède deux vagues anodiques (figure II. 1.) dont les potentiels de demi-vague mesurés par rapport à la référence Ag/Ag^+ 10^{-2} M l^{-1} dans CH_3CN sont rassemblés dans le tableau II. 1.

tableau II. 1.

Substituant R	-OMe	-tBu	-Me	-SCN		- H
notation	DMeOPH	DtBuPH	DMePH	DSCNPH	DBPH	PH
1ère vague $E^1_{1/2}$ (V)	0,09	0,16	0,17 (2)	0,52	0,14	0,27 (2)
2ème vague $E^2_{1/2}$ (V)	0,51	0,64	0,66 (2)	0,81	0,63	0,77 (2)

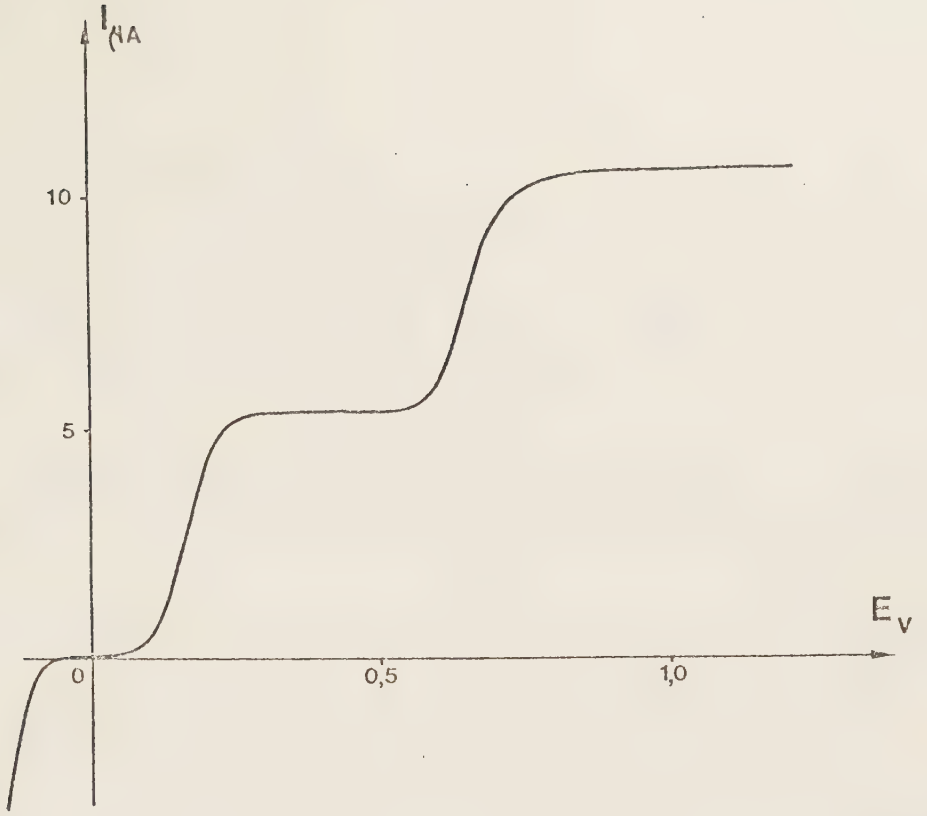


Figure II.1 - Vagues d'oxydation de DtBuPH 10^{-3}M en milieu acide 5.10^{-3}M.

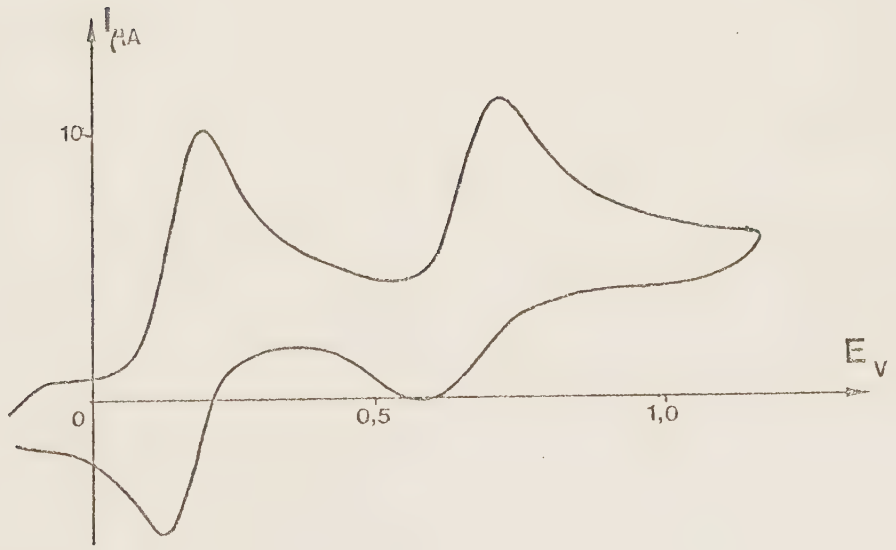


Figure II.2 - Tracé de voltamétrie cyclique dans les conditions de la figure II.1. Vitesse de balayage : 2V mn^{-1}.

1/ - Etude de la première vague :

Elle correspond à un transfert monoélectronique simple contrôlé par la seule diffusion conduisant au radical cation $PH^{\cdot +}$. Ceci est mis en évidence par :

- la transformée logarithmique de cette première vague : la fonction $E = f\left(\log \frac{i}{i_d - i}\right)$ est une droite de pente égale à 60 mV.

- l'étude du critère de LEVICH (3) : la fonction $i_d = f(\sqrt{N})$ est effectivement une droite pour des vitesses de rotation comprises entre 400 et 1600 t mn^{-1}.

- la voltamétrie cyclique effectuée à une vitesse de balayage de 2 V mn^{-1} environ sur la première vague : la différence de potentiel entre pic anodique et pic cathodique est de 60 mV (4) (figure II. 2.).

Nous avons vérifié que le potentiel de demi-vague $E^1_{1/2}$ reste inchangé quand la concentration en produit varie, ainsi que la quantité d'acide, ajoutée à condition que celle-ci soit suffisante (environ la stoechiométrie). Par conséquent nous pouvons conclure que cette valeur de $E^1_{1/2}$ est très proche de celle du potentiel standard E°_1 du couple $PH/PH^{\cdot +}$.

L'électrolyse à potentiel contrôlé effectuée sur le palier limite de cette première vague présente une coulométrie d'un faraday par mole et conduit d'une manière quantitative au radical cation $PH^{\cdot +}$. Si cette électrolyse est réalisée dans une cellule plongeant dans la cavité résonnante d'un spectromètre de résonance paramagnétique électronique, nous obtenons un spectre caractéristique d'un radical cation du type $-\overset{\cdot +}{\underset{H}{N}}-$ puisqu'il possède une structure principale à quatre raies d'intensité relative 1 : 2 : 2 : 1. La structure hyperfine n'apparaît que pour R = -OMe, figure II. 3. a., ainsi que pour R = -Me.

Si R est le groupe tertiobutyle, ce substituant apporte des couplages supplémentaires qui produisent un fort élargissement des raies et annihilent toute structure hyperfine. Il en est de même pour le dérivé dithiocyané qui présente de nombreux atomes porteurs de doublet libre impliquant des échanges électroniques et rendent impossible l'observation de la structure hyperfine. La détermination des constantes de couplage de l'électron non apparié avec l'atome d'azote (a_N) et avec l'atome d'hydrogène porté par l'azote ($a_{H_{NH}}$) est rendue possible en remplaçant cet atome d'hydrogène par un deutérium $\overset{-}{D}$ à l'aide d'une addition de D_2SO_4 à 98 % en excès dans la solution de phénothiazine. La structure principale alors obtenue ne possède plus que les trois raies caractéristiques du couplage de l'électron célibataire avec l'atome d'azote.

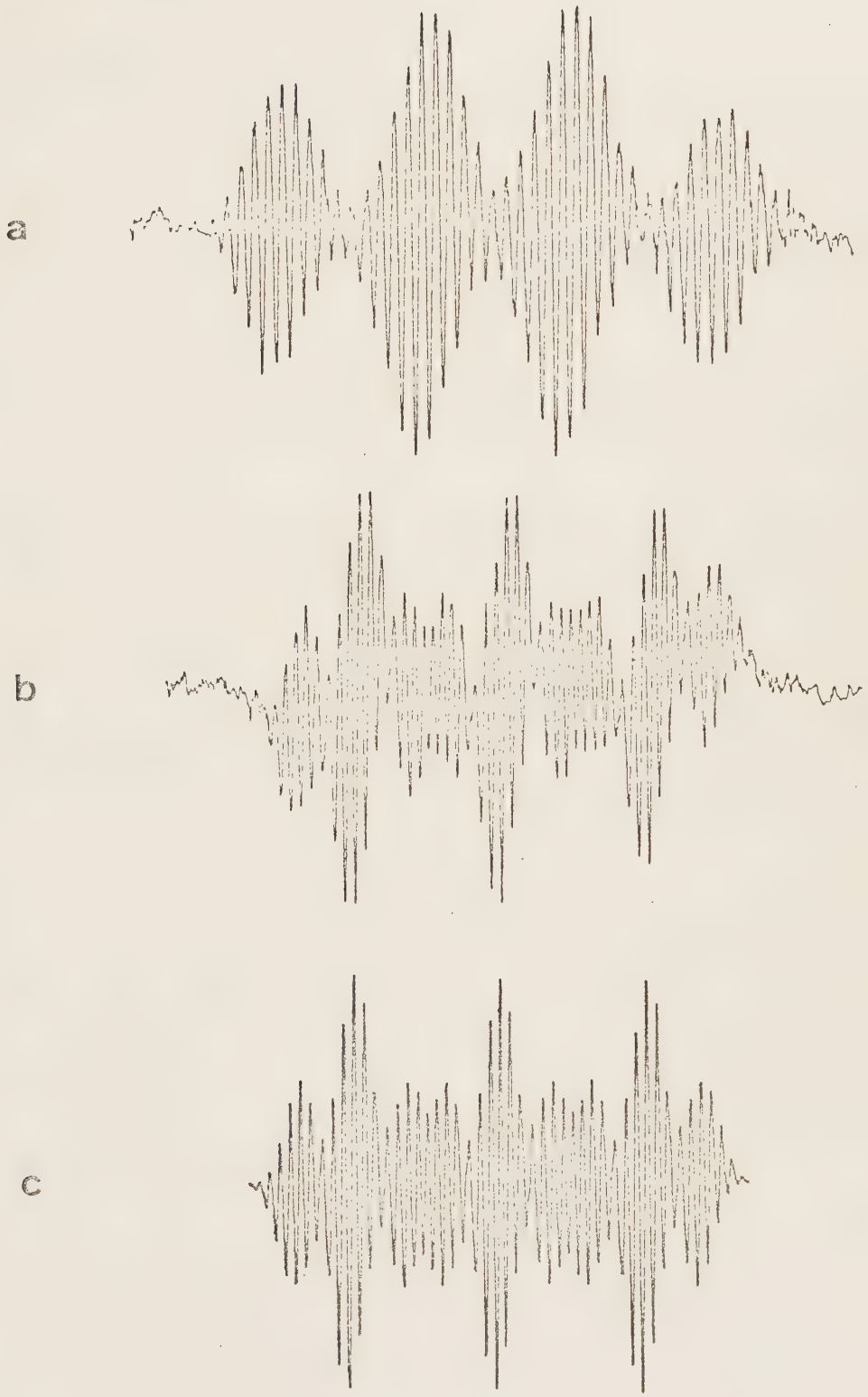


Figure II.3 - Spectres des radicaux issus de l'oxydation de DMeOPH,
a) $DMeOPH^{\bullet +}$ expérimental ;
b) $DMeOP^{\bullet}$ expérimental ;
c) $DMeOP^{\bullet}$ reconstruit.

Ces valeurs des constantes de couplage ainsi que celles du facteur gyromagnétique g sont rassemblées dans le tableau II. 2.

2/ - Etude de la deuxième vague :

La deuxième vague n'est pas une vague diffusionnelle pure mais la transformation est cependant réversible en voltamétrie cyclique (ΔE_p = 75 mV environ) à la vitesse de balayage de 2 volts mn^{-1}, figure II. 2.

L'électrolyse à potentiel contrôlé effectuée sur le deuxième palier nécessite au total le passage de deux faradays par mole et produit le cation protoné PH^{2+}, lequel se déprotone rapidement en cation P^+.

Quel que soit le substituant, PH^{2+} est un acide fort et même en milieu acide perchlorique l'équilibre : $PH^{2+} \rightleftarrows P^+ + H^+$ est totalement déplacé vers la droite.

Les caractéristiques spectroscopiques d'absorption électronique de ces cations ainsi d'ailleurs que celles des radicaux cations sont rassemblées dans le tableau II. 3.

Pour toutes ces phénothiazines le potentiel de demi-vague $E^2_{1/2}$ est fonction de la quantité d'acide ajoutée, et il se déplace vers les potentiels positifs quand la concentration en acide augmente. Il est donc impossible de déterminer la valeur du potentiel standard E°_2 du couple $PH^{\cdot+}/PH^{2+}$, mais il est bien certain que ce E°_2 est supérieur à ce potentiel de demi-vague $E^2_{1/2}$.

L'oxydation de la dibenzophénothiazine (DBPH) présente cependant certaines anomalies. En effet, si l'électrolyse à potentiel contrôlé conduite à 0,25 V sur le palier de la première vague présente une coulométrie d'un faraday par mole, nous nous apercevons que la concentration en $DBPH^{\cdot+}$ passe par une valeur maximale (5.10^{-5} M environ). Ce phénomène est facilement mis en évidence par l'enregistrement des spectres d'absorption visible et par le tracé des courbes voltampérométriques effectués en cours d'électrolyse.

Il faut également noter la présence d'un dépôt anodique sur l'électrode de travail et d'une fine suspension bleu foncé dans la solution. Nous avons par ailleurs vérifié le retour quantitatif au produit de départ par réduction au potentiel contrôlé de - 0,40 V. Cette propriété tend à prouver que le radical cation n'est pas détruit mais qu'il précipite sous forme de sel. D'ailleurs si l'on dissout ce dépôt anodique dans le mélange HCl, AcOH 1 : 1, le spectre d'absorption alors obtenu est en tout point semblable à celui donné tout récemment par MATSUNAGA et SUZUKI (8) pour ce même radical cation dans le même milieu.

Tableau II.2.

CARACTERISTIQUES R.P.E. DES ESPECES $PH^{\cdot +}$ ET $P^{\cdot}$

Espèces	Composés	Constantes de couplage en Gauss			Facteur gyromagnétique g
		$a_{H_{NH}}$	a_N	autres a_H	
$PH^{\cdot +}$	DBPH	∿ 5,8	∿ 5,8		2,0052
	DMeOPH	6,1 (a)	8,2 (a)		2,0045 (a)
	DMePH	7,0	8,1		2,0050
	DtBuPH	7,4	6,25		2,0049
	DSCNPH	7,2	6,15		2,0053
$P^{\cdot}$	DBPH		(b)6,2		2,0053 (b)
	DMeOPH		(c)7,26	($a_{H_{1,9}}$ = 2,68), $a_{H_{MeO}} = a_{H_{2,8}} = a_{H_{4,6}}$ = 0,50	2,0045
	DMePH			(d)	
	DtBuPH		7,0	($a_{H_{1,9}}$ =2,7), $a_{H_{2,8}} = a_{H_{4,6}}$ = 0,8	2,0046
	DSCNPH		6,1	($a_{H_{1,9}}$ = 2,8), $a_{H_{2,8}} = a_{H_{4,6}}$ = 0,9	2,0048

(a) Selon la référence (5) dans le méthanol les valeurs approchées étaient $a_N = a_{H_{NH}}$ = 7,7 G.

(b) Valeurs en accord avec celles obtenues par ZANDER et coll. (6) dans le benzène.

(c) La valeur de la constante a_N est en accord avec celle de la référence (7).

(d) Ce spectre n'a pas été analysé.

Tableau II.3

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES D'ABSORPTION ELECTRONIQUES DES ESPECES $PH^{\cdot +}$, P^{+} ET $P^{\cdot}$

Composés / Espèces	DMeOPH	DtBuPH	DMePH	DSCNPH	DBPH
	λ_{max} en nm (log ε)				
$PH^{\cdot +}$	244(4,50), 278(4,67), 350(3,70), 383(3,60), 601(4,17).	278(4,94), 337(3,48), 450(3,70), 537(4,18).	276(4,61), 340(3,30) 450(3,55), 538(4,12)	286(4,70), 356(3,51), 479(3,76), 586(4,04).	309, 490, 557, 633, 700. (c)
P^{+}	238(4,50), 286(4,87) 497(4,63).	289(4,97), 442(4,53).	287(4,59), 442(4,40).	293, 497	236(4,56), 253(4,50), 338(4,79), 437(3,95), 542(4,18).
$P^{\cdot}$	238(4,53), 271(4,48), 338(3,70), 380(4,32), 396(4,08), 415(3,90), 458(3,70).	257(4,69), 271(4,86), 344(4,00), 385(4,22), 430(3,78). (a)	255, 269, 345, 385(4,17) 397 430(3,65). (a)	(b)	224(4,64), 270(4,58), 300(4,40), 313(4,79), 358(4,08), 459(3,85), 490(4,20).

(a) Ces espèces sont instables, log ε (l $mole^{-1}$ cm^{-1}) sont obtenues par extrapolation au temps zéro.

(b) $DSCNP^{\cdot}$ est beaucoup trop instable et l'on ne peut donner un spectre complet.

(c) voir le texte.

Si après cette première oxydation à 0,25 V, l'on continue l'électrolyse à 0,80 V la coulométrie est encore d'un faraday par mole et l'on parvient au cation DBP^+ qui lui est parfaitement soluble à la concentration de 10^{-3} M.

BILLON ayant montré (2), dans le cas des phénothiazines substituées sur l'atome d'azote (PR), que leur forme dioxydée PR^{2+} existait transitoirement, il est probable que le mécanisme d'oxydation des phénothiazines non substituées sur cet atome d'azote comporte comme deuxième étape une déprotonation postérieure au transfert de charges. Nous pouvons donc dire que l'oxydation en milieu acide fort se fait préférentiellement suivant un mécanisme EEC :

$$PH \rightleftarrows PH^{\cdot +} \rightleftarrows PH^{2+} \rightleftarrows P^+$$

II - ETUDE EN MILIEU BASIQUE FORT.

Lorsque nous ajoutons une base forte telle que le tampon acétate de n tétrabutyl ammonium/acide acétique (9) en quantité stoechiométrique à une solution de phénothiazine-3,7 disubstituée dans l'acétonitrile, la courbe voltampérométrique est tout-à-fait différente de celle obtenue en milieu acide comme le montre la figure II. 4. En effet à la stoechiométrie en base elle présente deux nouvelles vagues monoélectroniques décalées, courbe b, de 500 millivolts environ vers les potentiels négatifs par rapport au cas du milieu acide, courbe a. (Voir dans le tableau II. 4. les potentiels de demi-vague).

tableau II. 4.

Composés	DMeOPH	DtBuPH	DMePH	DSCNPH	DBPH	PH
1ère vague $E^3_{1/2}$ (V)	- 0,34	- 0,19	- 0,22	- 0,04	- 0,32	- 0,17
2ème vague $E^4_{1/2}$ (V)	- 0,18	0,02	0,03	0,34	0,03	0,15

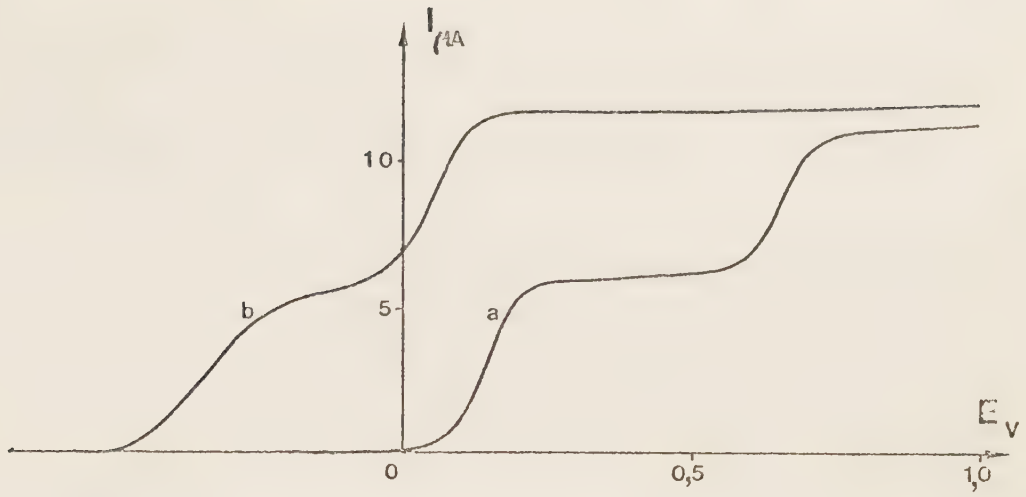


Figure II.4 - Courbes intensité-potentiel de DBPH 10^{-3}M.
a) milieu acide 5.10^{-3}M ;
b) milieu acétate 10^{-3}M.

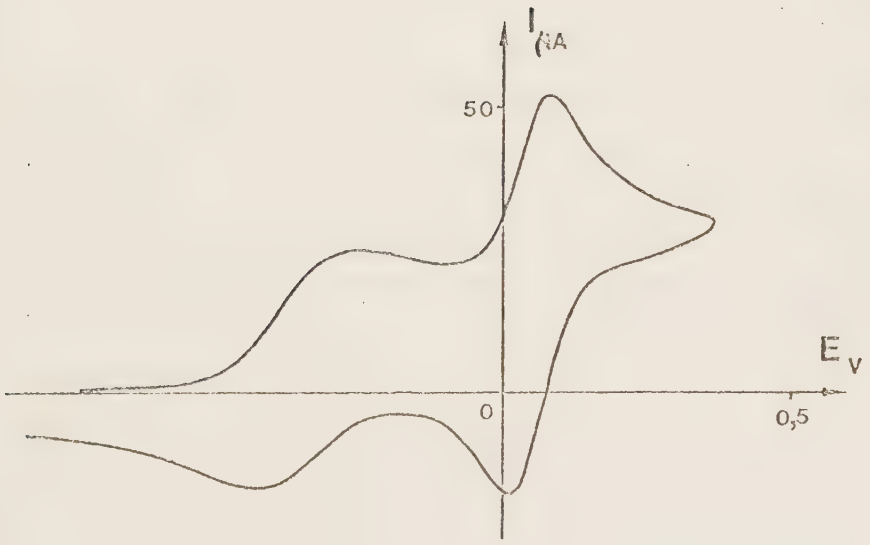


Figure II.5 - Voltamétrie cyclique d'une solution de DBPH 10^{-3}M en présence d'acétate 10^{-3}M. Vitesse de balayage : 2V mn^{-1}.

En voltamétrie cyclique figure II. 5. nous avons un premier couple correspondant à la première vague, réversible mais lent, à la vitesse de balayage de 2 V mn^{-1}, tandis que le deuxième est lui aussi réversible mais rapide (ΔE_p voisin de 60 mV).

Nous allons étudier plus en détail le cas de la diméthoxy-3,7 phénothiazine (DMeOPH) qui, en raison de la stabilité remarquable de son radical neutre, permet de préciser le mécanisme d'oxydation des phénothiazines dans ce milieu, puis nous reviendrons brièvement sur les autres composés.

1/ - Cas de DMeOPH :

Lorsque nous réalisons l'électrolyse exhaustive sur le palier limite de la première vague en présence d'acétate en léger excès par rapport à la stoechiométrie $\rho = \frac{[\text{base}]}{[\text{composé}]} = 1,2$ à 1,3, celle-ci présente une coulométrie d'un faraday par mole et le faisceau de spectres obtenu possède en spectrométrie d'absorption visible et ultra-violette plusieurs points isobestiques. Le spectre de résonance paramagnétique observé après oxydation est différent de celui obtenu pour le radical cation figure II. 3. b. En effet le spectre de cette nouvelle espèce radicalaire possède une structure principale à trois raies d'intensité égale caractéristique d'un groupe $\succ N^{\cdot}$ et nous concluons donc à la formation du radical neutre $P^{\cdot}$ (voir dans le tableau II. 2. ses constantes de couplage et dans le tableau II. 3. ses caractéristiques spectroscopiques d'absorption électronique).

La courbe voltampérométrique tracée immédiatement après cette électrolyse montre que le potentiel de demi-vague de la deuxième étape est conservé. Si l'électrolyse est poursuivie sur le palier limite de la deuxième vague, nous avons encore une transformation simple puisque nous obtenons un faisceau de spectres d'absorption électronique avec points isobestiques. L'espèce obtenue quantitativement après passage de deux faradays $mole^{-1}$ est le cation P^+ déjà caractérisé en milieu acide.

A ce propos une remarque d'ordre général peut être faite concernant les spectres d'absorption électronique des espèces $P^{\cdot}$, $PH^{\cdot +}$ et P^+ dérivant d'une même phénothiazine. Les maxima d'absorption dans le domaine visible sont toujours dans l'ordre suivant :

λ max $PH^{\cdot +} > \lambda$ max $P^+ > \lambda$ max $P^{\cdot}$ et ceci quels que soient les substituants utilisés.

La stabilité importante de ce radical neutre DMeOP$^{\cdot}$ (voir à ce propos le chapitre IV, premier paragraphe) et la très faible réactivité de DMeOP^{+} vis-à-vis des nucléophiles (en particulier de l'ion acétate) et ceci contrairement au cas de la phénothiazine elle-même (10) (11) (12) entraînent des propriétés électrochimiques intéressantes. En effet, le potentiel de demi-vague $E^{4}_{1/2}$ de la deuxième vague d'oxydation est invariant en fonction de la quantité de base ajoutée (ρ variant de 1 à 100) figure II. 6., ce qui est une condition nécessaire pour que le transfert monoélectronique soit simple. Nous pouvons donc dire dans ce cas que la valeur de ce potentiel de demi-vague est assimilable au potentiel normal du couple P$^{\cdot}$/P^{+}, c'est-à-dire à la valeur de E°_{4}.

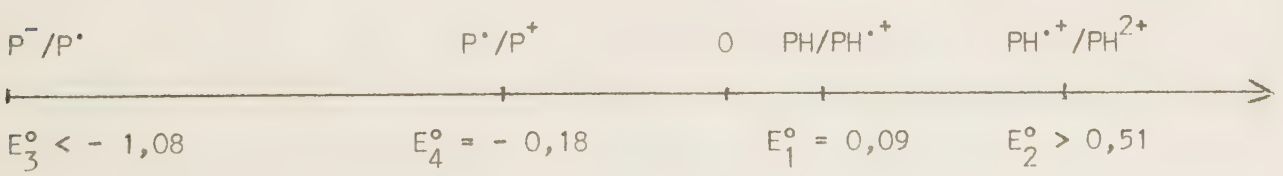
Il est à remarquer que la valeur de E°_{4} (- 0,18 V) est inférieure à celle de E°_{1} (0,09 V), donc le radical neutre DMeOP$^{\cdot}$ est plus oxydable que la phénothiazine DMeOPH, cette propriété est d'ailleurs commune à toutes les phénothiazines étudiées.

Par ailleurs nous verrons plus loin que l'oxydation dans l'acétonitrile de DMeOPH en milieu neutre non tamponné conduit après le passage de deux faradays mole^{-1} au cation P^{+}. Si nous ajoutons à cette solution de P^{+} un excès de carbonate de sodium, base insoluble dans l'acétonitrile, nous obtenons à l'électrode tournante deux vagues cathodiques :

La première (figure II. 7. courbe c) possède le même potentiel de demi-vague que celle obtenue pour l'oxydation de P$^{\cdot}$ en P^{+} en milieu acétate (figure II. 7. courbe b) et correspond donc bien à la réduction de P^{+} en P$^{\cdot}$.

La seconde située vers des potentiels très négatifs ($E_{1/2}$ au environ de - 1,08 V) est très déformée par des phénomènes d'absorption. Son potentiel de demi-vague est inférieur ou égal au potentiel normal E°_{3} du couple P$^{\cdot}$/P^{-} ; $E^{\circ}_{3} \leqslant - 1,08$ V.

Nous avons vu qu'en milieu acide $E^{\circ}_{1} = 0,09$ V et $E^{\circ}_{2} > 0,51$ V et nous pouvons ainsi placer sur un axe de potentiel les différents couples les uns par rapport aux autres :



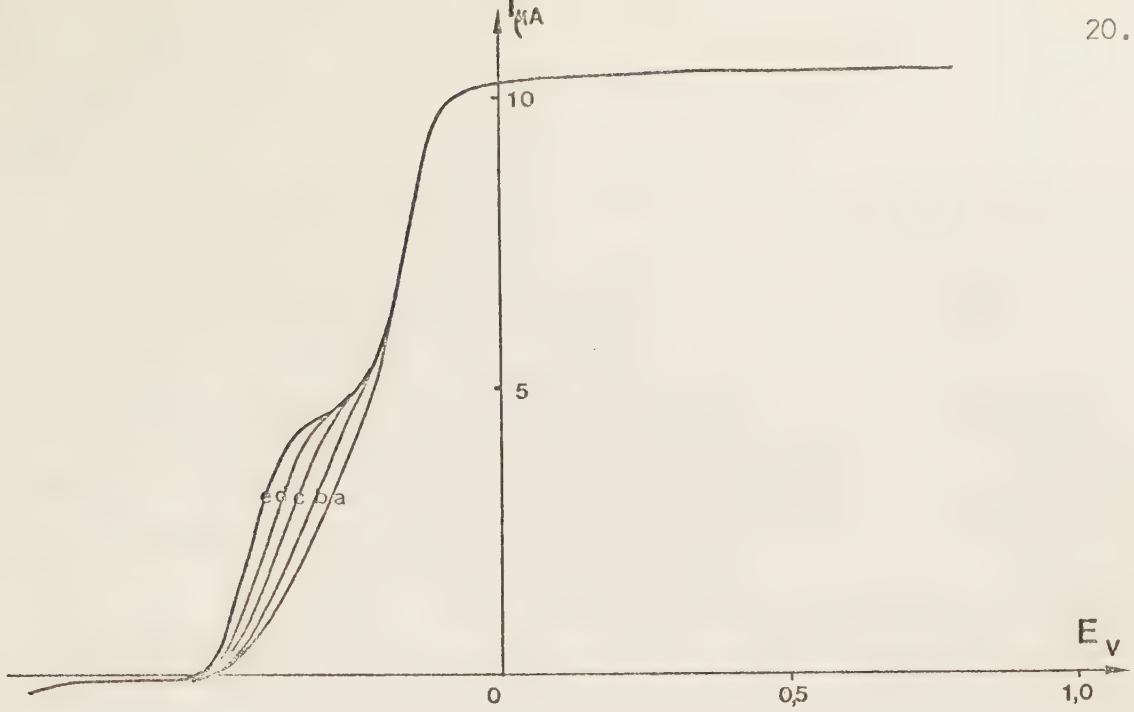


Figure II.6 - Influence de la concentration c en tampon acétate sur la courbe voltampérométrique d'une solution 10^{-3}M de DMeOPH
a) c = 10^{-3}M ;
b) c = 2.10^{-3}M ;
c) c = 5.10^{-3}M ;
d) c = 10^{-2}M ;
e) c = 10^{-1}M.

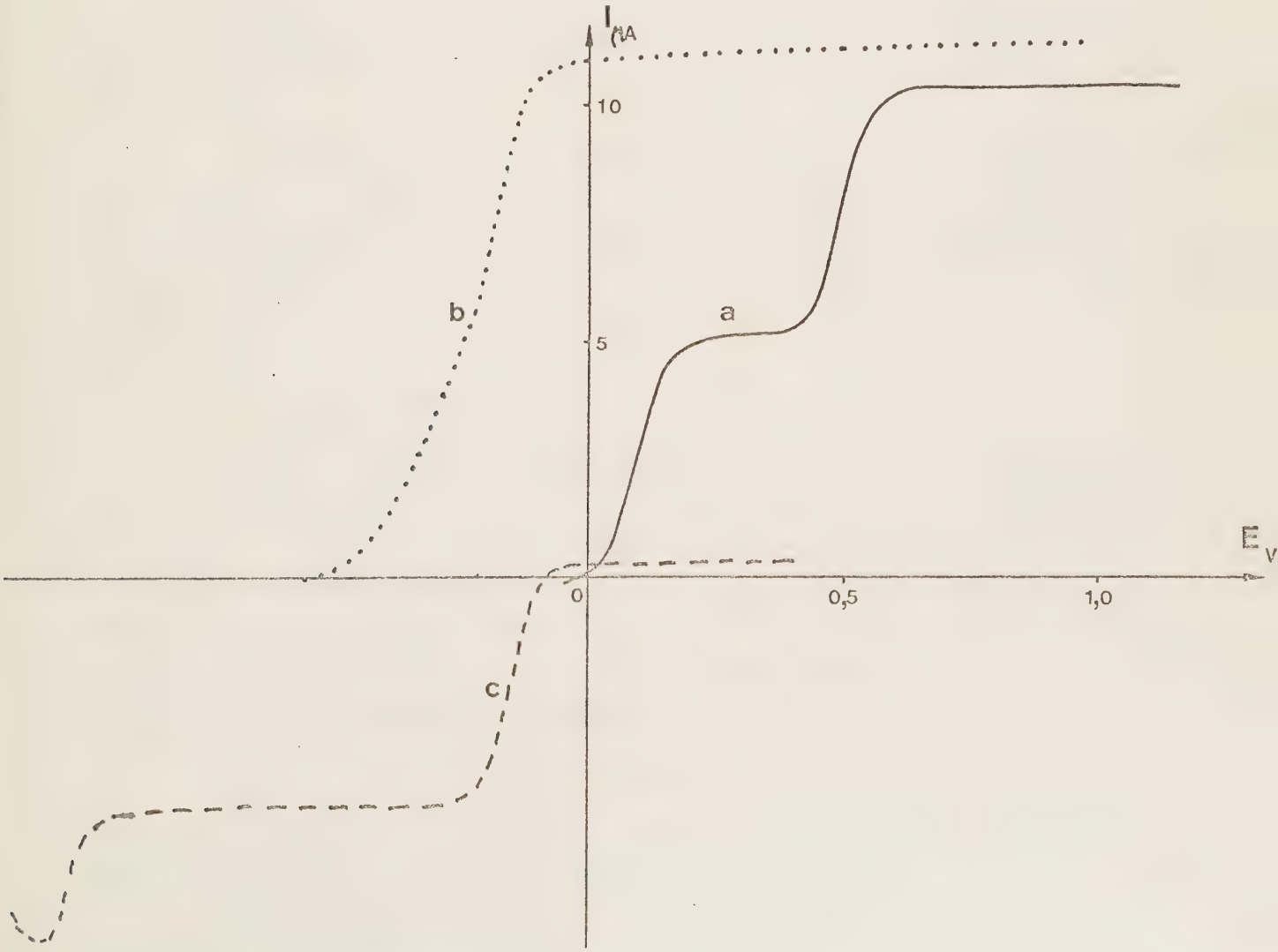


Figure II.7 - Potentiels normaux de DMeOPH.
a) courbe d'oxydation de DMeOPH 10^{-3}M en milieu acide 5.10^{-3}M ;
b) en milieu acétate 10^{-3}M ;
c) courbe de réduction de $DMeOP^{+}$ en présence de carbonate.

En milieu basique fort nous avons deux possibilités de mécanisme réactionnel pour parvenir à P°. Soit la réaction chimique de déprotonation de PH suivie du transfert de charge, dans ce cas nous avons affaire à un mécanisme CE, soit dans l'autre cas la réaction électrochimique précède la déprotonation de $PH^{\cdot +}$ et le mécanisme est un mécanisme EC. Bien que nous n'ayons pu mettre en évidence l'anion P^- par spectrométrie d'absorption électronique en ajoutant progressivement et en excès la base à une solution de DMeOPH, ceci ne signifie nullement que le mécanisme CE soit à rejeter.

Cependant, lorsque l'on compare la différence de potentiel Δ_1 existant entre E_1° et le potentiel de demi-vague $E_{1/2}^3$ de la première vague en milieu acétate avec Δ_2 différence entre ce même potentiel de demi-vague et E_3°, (figure II. 7.), on voit que la valeur de Δ_1 (0,43 V) est nettement inférieure à celle de Δ_2 (0,74 V). On peut donc dire que le bilan énergétique est en faveur de la déprotonation consécutive à l'échange monoélectronique, c'est-à-dire en faveur du mécanisme EC.

En définitive en milieu basique les deux étapes d'oxydation correspondent probablement à un mécanisme CEE en compétition avec un mécanisme ECE, une préférence étant accordée à ce dernier.

L'existence de quatre vagues successives de hauteurs égales à la demi-stoechiométrie en base figure II. 8. courbe b s'explique alors de la manière suivante : nous avons d'abord oxydation de la moitié de la phénothiazine suivant le mécanisme propre au milieu acétate (compétition CEE, ECE), puis l'autre moitié s'oxyde suivant le mécanisme EEC.

2/ - Cas de DBPH :

De par la grande stabilité de DBP° les résultats sont identiques au cas de DMeOPH. Cependant le potentiel de demi-vague $E_{1/2}^4$ n'est pas constant en fonction de la quantité en base ajoutée, ceci provient probablement de la réactivité importante du cation DBP^+ avec les ions acétate contrairement au cas de $DMeOP^+$. Si par contre l'on dissout du radical DBP° (voir plus loin son mode de préparation), on obtient une vague anodique monoélectronique en milieu neutre non tamponné qui correspond à l'oxydation de DBP° en cation DBP^+.

Il est à remarquer que le potentiel de demi-vague ainsi caractérisé est identique à celui qui est obtenu en milieu acétate lorsque $\rho = 1$, c'est-à-dire que dans ce cas l'acétate ne réagit pas avec le cation.

Nous pouvons ainsi définir un nouveau E_4° qui est égal à 0,03 V.

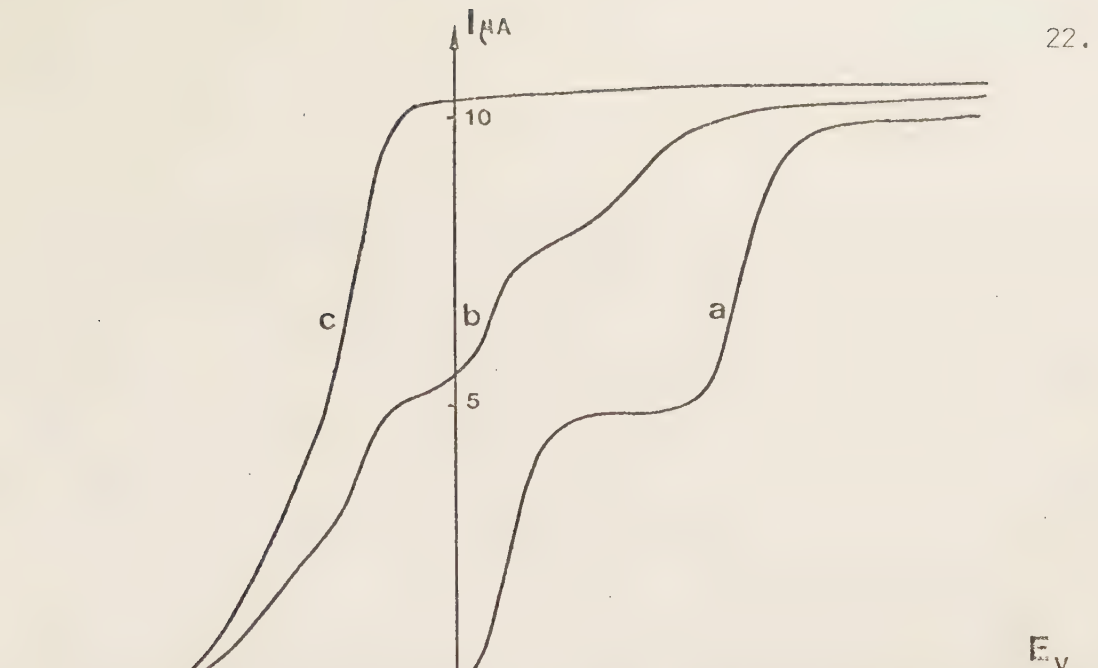


Figure II.8 - Cas de la demi-stoechiométrie en base forte
a) courbe d'oxydation de DMeOPH 10^{-3}M en milieu acide 5.10^{-3}M ;
b) milieu acétate 5.10^{-4}M ;
c) en milieu acétate 10^{-3}M.

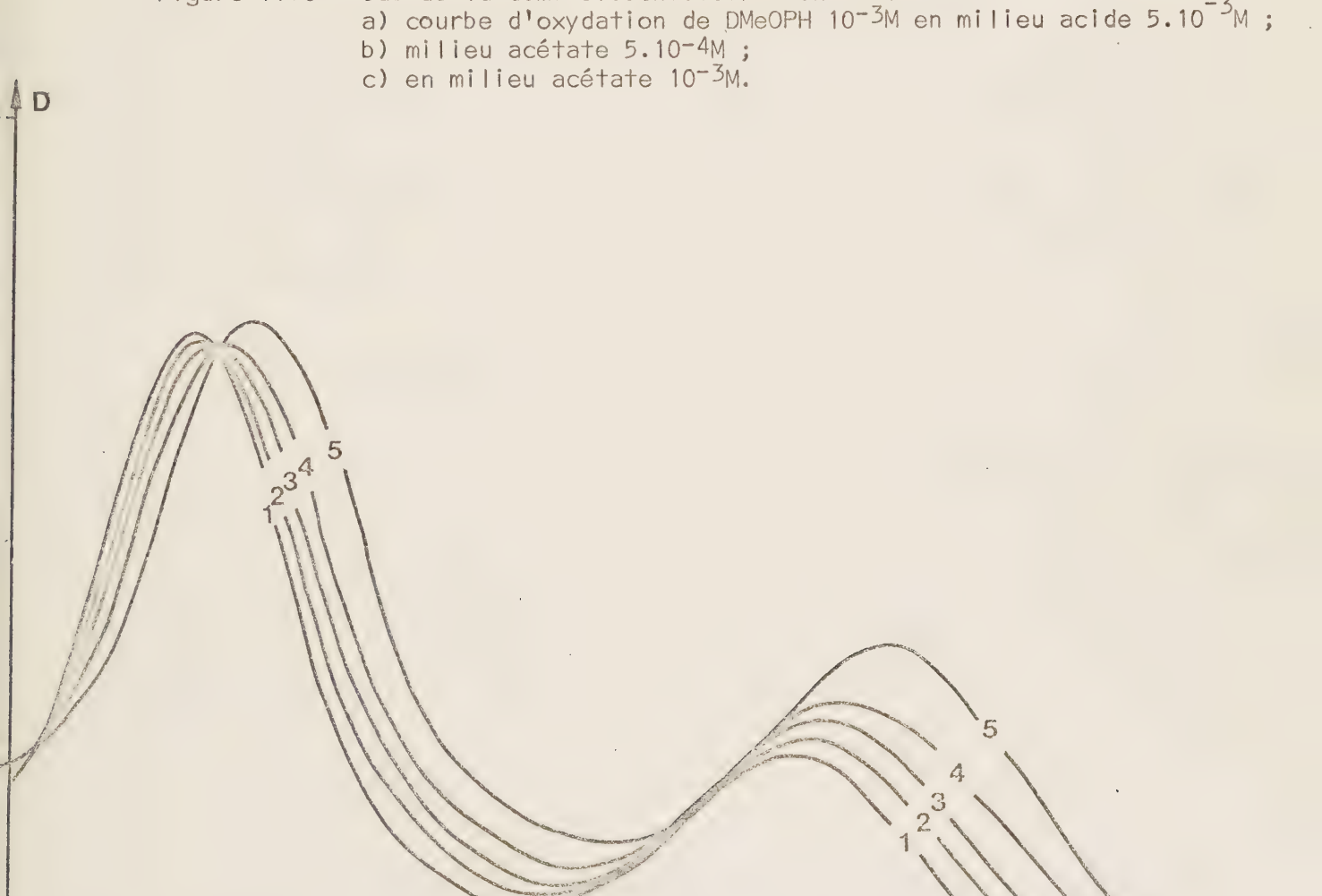


Figure II.9 - Passage de DNPH à DNP^- en spectrométrie d'absorption électronique
1) DNPH en milieu neutre non tamponné ; 2) en présence d'un équivalent d'acétate ; 3) de trois équivalents ; 4) de dix équivalents
5) de cent équivalents.

La même solution de DBP' présente d'autre part une vague cathodique correspondant au couple $P^{\cdot}/P^{-}$ dont le potentiel de demi-vague est égal à - 0,95 V ; on peut dire que E°_{3} est inférieur ou égal à cette valeur. Quand on effectue la réduction exhaustive à - 1,4 V, il est impossible de détecter cet anion DBP^{-}, mais par contre on régénère la dibenzo phénothiazine.

3/ - Cas de DtBuPH, DMePH et de la phénothiazine :

Il est encore possible de caractériser les radicaux neutres correspondants à l'aide de leur spectre d'absorption électronique et ceux de R. P. E. (voir tableaux respectifs), cependant dans le cas de la phénothiazine elle-même le radical neutre n'est détectable en spectrométrie d'absorption visible qu'à de faible concentration (voir chapitre IV). Si la disparition de ces radicaux P' n'est pas détectable à l'aide du simple tracé de la courbe voltampérométrique en milieu acétate avant électrolyse, celle obtenue après électrolyse exhaustive sur le palier limite de la première vague montre que le radical P' a en partie évolué quand R =-tBu et-Me. Dans le cas de la phénothiazine on ne retrouve plus la vague d'oxydation de P' en P^{+} ; celle-ci est remplacée par une série de vagues correspondant à des composés nouveaux.

4/ - Cas de DSCNPH :

Si le spectre R. P. E. du radical neutre correspondant peut être enregistré, il n'en est pas de même pour celui d'absorption électronique. Le simple tracé de la courbe voltampérométrique en milieu $AcO^{-}/AcOH$ traduit déjà la formation de produits nouveaux. En effet, le palier limite de la deuxième vague (qui correspond normalement à l'oxydation de P' en P^{+}) n'est pas linéaire et il apparaît déjà plusieurs vagues de faible hauteur qui traduisent l'oxydation d'un produit de dégradation de P'.

5/ - Cas de DNPH :

Une addition d'acétate à une solution de dinitro-3,7 phénothiazine 2.10^{-4} M environ provoque l'apparition immédiate d'une certaine quantité de l'anion DNP^{-} correspondant qui possède une vague d'oxydation à - 0,08 V, soit 0,8 V avant celle de DNP en milieu acide. La transformation progressive de DNPH en DNP^{-} peut être suivie en spectrométrie d'absorption électronique et possède un certain nombre de points isobestiques : 283, 310, 430 nm (figure II. 9.). C'est

le seul dérivé de la phénothiazine qui permette de caractériser l'anion P^-, malheureusement la faible solubilité de DNPH n'autorise pas une étude analytique soignée.

III - ETUDE EN MILIEU BASIQUE DE FORCE MOYENNE ET FAIBLE.

1/ - Force moyenne :

Afin de compléter cette étude nous avons réalisé le cas intermédiaire du milieu basique de force moyenne à l'aide de la lutidine-2,6 dans le cas de la DMeOPH et de la DBPH.

En ajoutant une quantité stoechiométrique de lutidine-2,6, la courbe intensité-potentiel ne présente plus qu'une seule vague, biélectronique, figure II. 10., dont le potentiel de demi-vague est compris entre les E_1° et les E_4° précédemment définis. En voltamétrie cyclique la réaction est réversible et lente avec une différence de potentiel entre pic anodique et pic cathodique de 90 mV (figure II. 11.).

Lors d'une électrolyse à potentiel contrôlé stoppée après passage d'un faraday par mole de composé, nous obtenons d'après l'analyse spectrométrique les trois espèces PH, $P^\cdot$, P^+ en solution dans des rapports de concentration variable suivant le composé étudié, c'est-à-dire suivant la valeur de la constante d'équilibre de la dismutation : $PH^{\cdot+} + P^\cdot \underset{\leftarrow}{\overset{K_d}{\rightarrow}} P^+ + PH$ ainsi que la valeur du pKa du couple $PH^{\cdot+}/P^\cdot$.

L'étude détaillée de cette dismutation fait l'objet du troisième chapitre, toutefois on peut d'ores et déjà signaler que l'importance de cette réaction est fonction de l'acido-basicité du milieu et qu'en milieu acétate elle ne joue pratiquement pas, tandis qu'en présence de lutidine-2,6 son importance est maximale.

En achevant l'électrolyse au potentiel du palier limite nous obtenons le cation déprotoné P^+ seul en solution avec une coulométrie totale de deux faradays par mole. Le mécanisme réactionnel d'oxydation est dans ce cas rendu complexe par la compétition entre le mécanisme ECE et la dismutation.

2/ - Force faible : cas de l'eau :

Nous terminerons cette étude de mécanisme en parlant du cas du milieu neutre non tamponné. Déjà BILLON avait constaté le phénomène suivant (2) : l'utilisation

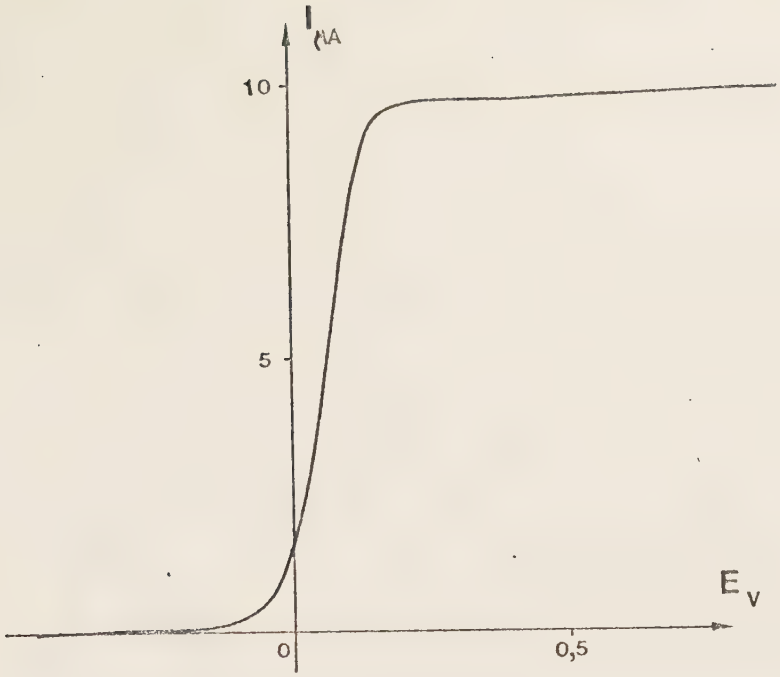


Figure II.10 - Vague d'oxydation de DBPH 10^{-3}M en milieu lutidine 2,6 10^{-3}M.

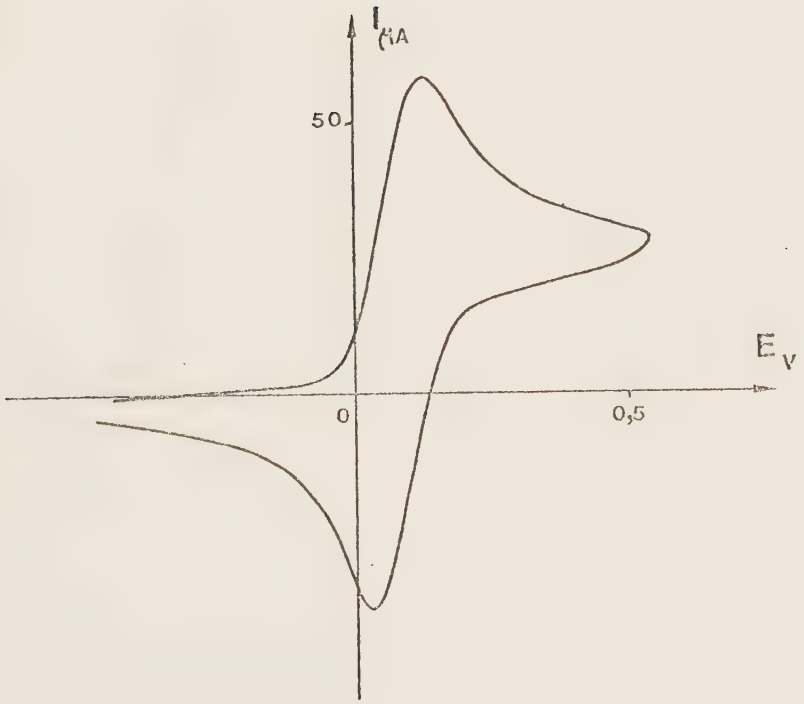


Figure II.11 - Tracé de voltamétrie cyclique dans les mêmes conditions que la figure précédente, vitesse de balayage 2V mn^{-1}.

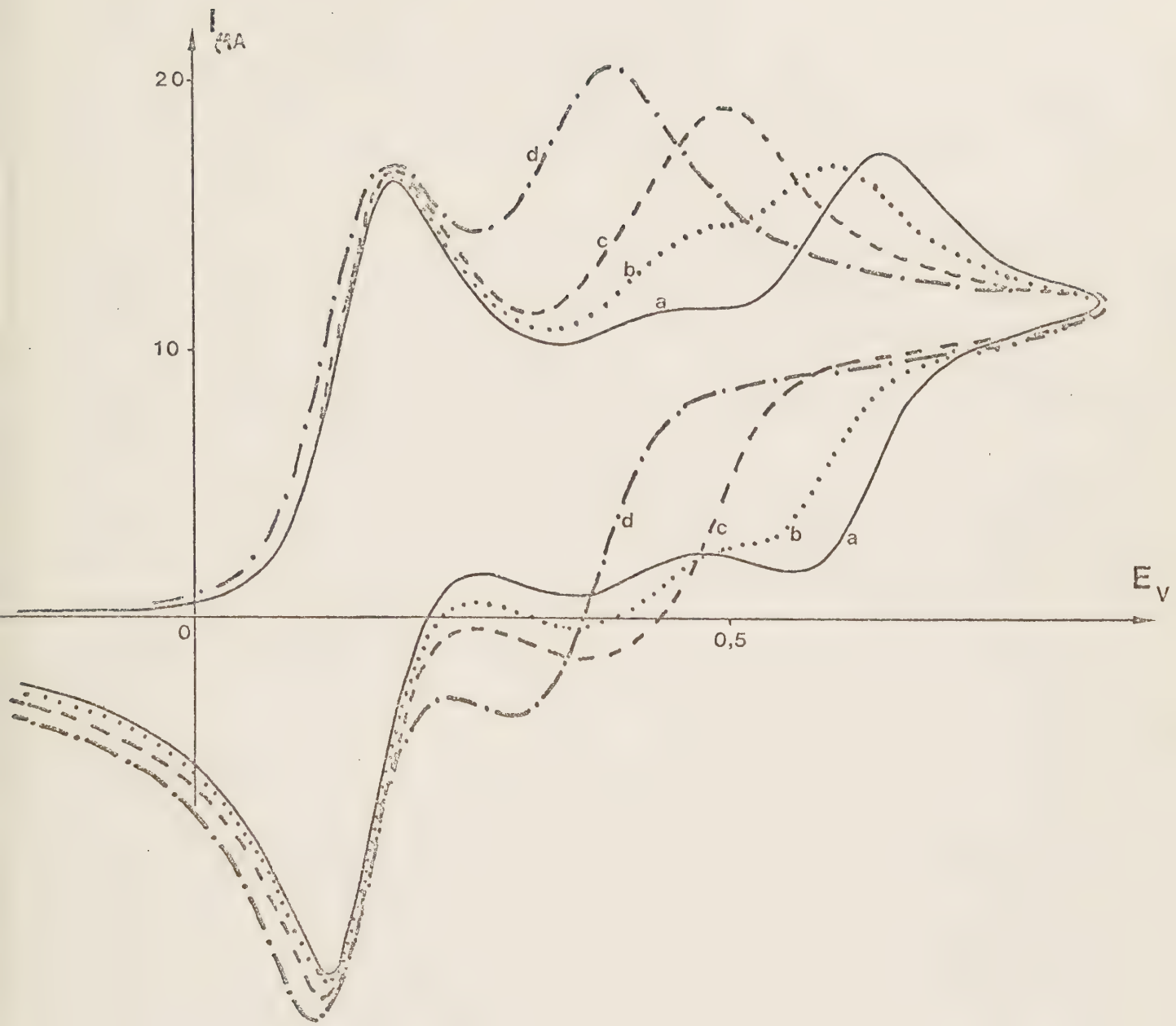


Figure II.12 - Evolution de la voltamétrie cyclique de DBPH 5.10^{-4}M en fonction de la concentration c en eau.
a) milieu neutre non tamponné,
b) c = 10^{-2}M ;
c) c = 2.10^{-1}M ;
d) c = 7.10^{-1}M.

d'un milieu neutre non tamponné insuffisamment désnydraté : $[H_2O] \geq 5.10^{-3}$ M déforme légèrement la courbe voltampérométrique par rapport à celle obtenue en milieu acide. Des additions successives d'eau font avancer progressivement le potentiel de la deuxième vague. A l'aide de la voltamétrie cyclique nous avons étudié ce phénomène pour le cas de la DBPH puisqu'il possède un radical neutre P$^{\bullet}$ très stable , ce dernier intervenant dans le processus d'oxydation en présence d'eau.

En milieu neutre non tamponné, comme le montre la figure II. 12., il apparaît avant le deuxième pic anodique un épaulement (courbe a). Ce pré-pic augmente d'intensité avec la concentration en eau et il remplace finalement le pic initial en fort excès d'eau (courbe d). Ce pré-pic est du à l'oxydation du radical neutre P$^{\bullet}$ en cation P^{+}, P$^{\bullet}$ provenant de la déprotonation partielle du radical cation PH$^{\bullet +}$ par l'eau résiduelle.

En définitive la déformation observée en milieu neutre non tamponné est imputable à la présence de l'eau résiduelle de l'acétonitrile, celle-ci jouant le rôle d'une base très faible. L'oxydation suivant le mécanisme EEC est alors concurrencée par le mécanisme ECE, ce dernier mécanisme prenant de l'importance avec la concentration en eau du milieu.

IV - CONCLUSION.

Deux idées essentielles sont à retenir de l'oxydation de ces composés. Il est en effet très rare que l'on ait observé un radical cation et le radical neutre correspondant dans un même solvant (13) et cette particularité nous a permis de mettre en évidence la propriété suivante : dans tous les cas considérés le radical neutre P$^{\bullet}$ est plus facilement oxydable que le composé réduit PH. Ce résultat est à rapprocher du fait que le radical RH$^{\bullet}$ issu d'un hydrocarbure aromatique R par réduction monoélectronique et protonation est plus facilement réductible que cet hydrocarbure (14) (15).

Dans les cas de DMeOPH et de DBPH, les caractéristiques des courbes voltampérométriques et de voltamétrie cyclique obtenues en présence d'acide et de tampon acétate permettent d'assimiler respectivement $E^1_{1/2}$ et $E^4_{1/2}$ aux potentiels standards E°_1 et E°_4. Nous pouvons ainsi calculer à l'aide de la relation de NERNST la constante K_d correspondant à l'équilibre de dismutation :

$$PH^{\cdot +} + P^{\cdot} \underset{\leftarrow}{\overset{K_d}{\rightarrow}} PH + P^{+}$$

En effet $LnK_d = (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_4) \frac{F}{RT}$

Les valeurs de K_d sont consignées dans le tableau II. 5.

tableau II. 5.

Composés	DMeOPH	DtBuPH	DMePH	DSCNPH	DBPH	PH
K_d	$3,2.10^4$	$\sim 2.10^2$	$\sim 2.10^2$	$\sim 10^3$	$6,3.10$	$\sim 10^2$

Dans le cas des autres phénothiazines étudiées, seule la valeur de $E^1_{1/2}$ peut être assimilée à un potentiel normal et on obtient donc à leur propos une valeur approchée de K_d.

Quant au problème des mécanismes d'oxydation, ces composés ont permis de montrer que nous avons passage progressif du mécanisme EEC au mécanisme CEE (ce dernier n'est en fait jamais atteint pleinement quand la basicité augmente). Tous les cas intermédiaires sont possibles en particulier le processus ECE pur, cependant même en absence de réaction chimique autres que des transferts de protons il existe une réaction inévitable qui est celle de la dismutation radicalaire considérée précédemment.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DISMUTATION

La dismutation est une réaction classique en électrochimie, elle peut en effet se produire dès qu'il existe deux transferts monoélectroniques successifs du type :

$$A \rightleftarrows B + e^-$$

$$B \rightleftarrows C + e^-$$

d'où la réaction de dismutation : $2B \rightleftarrows A + C$.

Ce phénomène a été traité du point de vue cinétique électrochimique, un certain nombre d'auteurs ont calculé l'équation de la courbe voltampérométrique théorique (1), (2). Une complication au schéma réactionnel précédent peut être apportée par la présence d'une réaction chimique consécutive au premier transfert de charge, ce qui correspond au mécanisme suivant :

$$A \overset{E_1^o}{\rightleftarrows} B + e^- \qquad \text{avec } E_1^o > E_2^o$$

$$B \rightleftarrows C$$

$$C \overset{E_2^o}{\rightleftarrows} D + e^-$$

d'où la réaction de dismutation : $B + C \rightleftarrows D + A$

Un grand nombre d'études ont montré que le mécanisme de formation de D résulte de la compétition entre un processus ECE et la dismutation (3), (4), (5), (6).

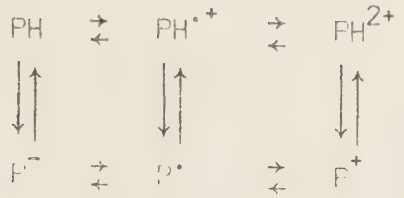
Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'oxydation des phénothiazines peut correspondre dans certaines conditions à ce genre de mécanisme réactionnel, la réaction chimique étant un échange de proton :

$$PH \rightleftarrows PH^{\cdot +} + e^-$$

$$PH^{\cdot +} \rightleftarrows P^{\cdot} + H^+$$

$$P^{\cdot} \rightleftarrows P^+ + e^-$$

Il nous est apparu intéressant d'étudier l'évolution de la concentration de chaque espèce lorsque l'on réalise une oxydation exhaustive, pour un degré d'avancement quelconque, dans le cas d'un schéma à six constituants, dont nous rappelons l'écriture ci-après :



Nous supposerons que toutes les espèces sont stables et que PH est introduit seul en solution au départ. Si nous électrolysons une partie de cette solution, la concentration des diverses espèces après électrolyse va dépendre de trois paramètres qui sont :

- l'acido-basicité du milieu et des couples du type PH/P^-
- les différents potentiels normaux
- le degré d'avancement de l'oxydation.

Nous nous proposons d'étudier la relation mathématique existant entre ces différentes concentrations et les trois caractéristiques précédemment énoncées.

I - RESOLUTION MATHEMATIQUE.

1 - Problème général.

Soient (PH), (P^-), $(PH^{\cdot+})$, $(P^{\cdot})$, (PH^{2+}), (P^+) les différentes concentrations des espèces. Ces concentrations sont exprimées sans dimension et sont normalisées par rapport à la concentration de départ $(PH)_0$.

Nous avons ainsi six inconnues et par conséquent il faut trouver six équations. Le système thermodynamique est décrit :

- d'une part à l'aide des constantes acido-basique σ du formalisme de JACQ (7)

$$\sigma_i = \frac{(P_i)}{(PH_i)} = \frac{(Ka_i)}{(H^+)}$$

D'où les trois équations suivantes :

$$\sigma_1 = \frac{(P^-)}{(PH)}$$

$$\sigma_2 = \frac{(P^{\cdot})}{(PH^{\cdot+})}$$

$$\sigma_3 = \frac{(P^+)}{(PH^{2+})}$$

- d'autre part à l'aide des constantes d'équilibre des quatre dismutations :

$PH^{\cdot+} + P^{\cdot} \rightleftarrows PH + P^+$ $\qquad K_1 = \dfrac{(PH)(P^+)}{(PH^{\cdot+})(P^{\cdot})}$

$2P^{\cdot} \rightleftarrows P^- + P^+$ $\qquad K_2 = \dfrac{(P^-)(P^+)}{(P^{\cdot})^2}$

$2PH^{\cdot+} \rightleftarrows PH^{2+} + PH$ $\qquad K_3 = \dfrac{(PH)(PH^{2+})}{(PH^{\cdot+})^2}$

$PH^{\cdot+} + P^{\cdot} \rightleftarrows P^- + PH^{2+}$ $\qquad K_4 = \dfrac{(PH^{\cdot+})(P^{\cdot})}{(P^-)(PH^{2+})}$

Nous avons ainsi au total sept relations, mais elles ne sont pas indépendantes, en effet quatre paramètres suffisent à définir les autres et nous pouvons par exemple exprimer K_2, K_3, K_4 en fonction de σ_1, σ_2, σ_3 et K_1 :

$$\begin{cases} K_2 = K_1 \dfrac{\sigma_1}{\sigma_2} \\ K_3 = K_1 \dfrac{\sigma_2}{\sigma_3} \\ K_4 = K_1 \dfrac{\sigma_1}{\sigma_3} \end{cases}$$

Notre choix se fixera sur les quatre paramètres σ_1, σ_2, σ_3 et K_1, les deux autres équations étant :

- la conservation des masses :

$$(PH) + (P^-) + (PH^{\cdot+}) + (P^{\cdot}) + (PH^{2+}) + (P^+) = 1$$

- la conservation des charges compte tenu des dismutations.

Nous pouvons résumer le phénomène à l'aide du schéma suivant :

$$\underset{d^{\circ}0}{\begin{pmatrix}(PH)\\(P^-)\end{pmatrix}} \xrightarrow[\text{électrolyse}]{} \underset{d^{\circ}+I}{\begin{pmatrix}(PH^{\cdot +})\\(P^{\cdot})\end{pmatrix}} \xrightarrow[\text{dismutation}]{} \underset{d^{\circ}+II}{\begin{pmatrix}(PH^{2+})\\(P^+)\end{pmatrix}} + \underset{d^{\circ}0}{\begin{pmatrix}(PH)\\(P^-)\end{pmatrix}}$$

Soit z le nombre d'électrons échangés par mole ($0 < z < 2$)

Si l'on décompose le processus de la manière suivante :

Soit z_1 la fraction d'électron par mole servant à faire passer du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +I, et z_2 la fraction qui sert à faire passer du degré d'oxydation +I au degré d'oxydation +II, avec $z_1 + z_2 = z$.

Faisons le bilan des charges

	Concentration en espèces		
	d° 0	d° + I	d° + II
Avant électrolyse	1	0	0
Après le passage de z_1	$1-z_1$	z_1	0
Après le passage de z_2	$1-z_1$	z_1-z_2	z_2
Après dismutations d'une fraction α	$1-z_1+\frac{\alpha}{2}$	$z_1-z_2-\alpha$	$z_2+\frac{\alpha}{2}$

d'où la relation :

$$(PH) + (P^-) = (P^+) + (PH^{2+}) + 1 - z$$

En définitive nous avons à résoudre le système suivant :

$$\sigma_1 = \frac{(P^-)}{PH}$$

$$\sigma_2 = \frac{(P^{\cdot})}{(PH^{\cdot +})}$$

$$\sigma_3 = \frac{(P^+)}{(PH^{2+})}$$

$$K_1 = \frac{(PH)(P^+)}{(PH^{\cdot +})(P^{\cdot})}$$

$$(PH) + (P^-) + (PH^{\cdot +}) + (P^{\cdot}) + (PH^{2+}) + (P^+) = 1$$

$$(PH) + (P^-) = (P^+) + (PH^{2+}) + 1 - z$$

Posons comme inconnues auxiliaires α_1, α_2, α_3 telles que :

$$\alpha_1 = (PH) + (P^-) = (PH)(1 + \sigma_1)$$

$$\alpha_2 = (PH^{\cdot +}) + (P^{\cdot}) = (PH^{\cdot +})(1 + \sigma_2)$$

$$\alpha_3 = (PH^{2+}) + (P^+) = (PH^{2+})(1 + \sigma_3)$$

Le système se réduit à trois équations :

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$$

$$\alpha_1 = \alpha_3 + 1 - z$$

$$\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_3}{\alpha_2^2} = K_1 \frac{\sigma_2}{\sigma_3} \quad \frac{(1+\sigma_1)(1+\sigma_3)}{(1+\sigma_2)^2} = \theta^2$$

Le nouveau paramètre θ^2 n'est rien d'autre que la constante de dismutation du système fictif

$A \overset{-e^-}{\underset{}{\rightleftarrows}} B \overset{-e^-}{\underset{}{\rightleftarrows}} C$ où A est égal à $(PH)+(P^-)$, B à $(PH^{\cdot +})+(P^{\cdot})$ et C à $(PH^{2+})+(P^+)$.

D'une manière générale quelquesoit le nombre d'échanges de proton, le schéma réactionnel comportant les trois degrés d'oxydation : 0, +I, +II, se ramène toujours au système fictif $A \rightleftarrows B \rightleftarrows C$ qui possède une constante de dismutation fictive θ^2 combinaison des divers paramètres caractéristiques.

Résolution :

$$\alpha_2 + 2\,\alpha_3 = z$$

$$\frac{\alpha_3(\alpha_3+1-z)}{\alpha_2} = \theta^2$$

d'où l'équation générale :

$$\alpha_3^2(1-4\,\theta^2) + \alpha_3(1-z+4\theta^2 z) - \theta^2 z^2 = 0$$

Deux cas sont alors à distinguer :

a) si $\theta^2 = \frac{1}{4}$; l'équation est du premier degré dont la solution évidente est $\alpha_3 = \frac{z^2}{4}$; $\alpha_1 = (\frac{z}{2} - 1)^2$; $\alpha_2 = z - \frac{z^2}{2}$

b) si $\theta^2 \neq \frac{1}{4}$; le discriminant Δ est alors égal à :

$$\Delta = (1-z)^2 + 4\theta^2\, z(2 - z)$$

les conditions $0 \leqslant z \leqslant 2$ et $\theta \geqslant 0$ implique que Δ est toujours positif, nous avons donc toujours deux racines réelles qui sont par exemple pour α_3 :

$$\alpha_3 = \frac{1-z+4\theta^2 z \pm \sqrt{\Delta}}{2(4\theta^2-1)}$$

Quand à α_1 et α_2 ils se déduisent de α_3.

1 - Cas particulier :

Nous allons envisager le cas où il ne passe qu'un faraday par mole, c'est-à-dire lorsque $z = 1$.

Dans ce cas $(PH) + (P^-) = (P^+)(PH^{2+})$, d'où la nouvelle équation :

$$\alpha_3^2\,(1-4\,\theta^2) + \alpha_3\, 4\theta^2 - \theta^2 = 0$$

a) si $\theta = \frac{1}{2}$: nous avons la solution triviale sans intérêt

$$\alpha_3 = \frac{1}{4}\ ;\ \alpha_1 = \frac{1}{4}\ ;\ \alpha_2 = \frac{1}{2}$$

b) si $\theta \neq \frac{1}{2}$: le discriminant Δ est alors égal à :

$$\Delta = 4\theta^2$$

$$\text{et } \alpha_3 = \frac{4\theta^2 \pm 2\theta}{2(4\theta^2 - 1)}$$

d'où les deux solutions :

$$\alpha_3' = \alpha_1' = \frac{\theta}{2\theta+1} \qquad \text{et} \qquad \alpha_3'' = \alpha_1'' = \frac{\theta}{2\theta-1}$$

Cependant α doit obéir à la condition $0 \leq \alpha \leq 1$ et si l'on trace les variations des fonctions $\alpha_3' = f(\theta)$ et $\alpha_3'' = f(\theta)$, on s'apperçoit que α_3' est valable quel que soit θ, tandis que α_3'' n'est valable que si $\theta \geq 1$. La solution α_3'' n'est donc pas à retenir et il faut vérifier que α_2' est lui aussi valable quel que soit θ.

En effet $\alpha_2 = 1-2\alpha_3$, et à α_3' il correspond α_2' tel que :

$$\alpha_2' = \frac{1}{2\theta + 1}$$

Si l'on trace $\alpha_2' = f(\theta)$, il apparaît que α_2' est valable quel que soit θ.

Donc en définitive seule la solution α_3' est à retenir.

Afin de revenir au cas des phénothiazines qui nous intéresse plus particulièrement, nous supposerons que seules les quatres espèces PH, $PH^{\cdot +}$, $P^{\cdot}$, P^+ existent en solution *.

---

* A ce propos on peut montrer à l'aide des valeurs déterminées pour chacun des potentiels standards dans le chapitre II que l'on a la relation suivante : $\sigma_1 << \sigma_2 << \sigma_3$ pour un même milieu d'acido-basicité. Cette relation est d'ailleurs générale, et elle était largement admise.

$$\begin{cases} E_1^o = 0,09 \text{ V} \\ E_2^o > 0,51 \text{ V} \\ E_3^o < -1,08 \text{ V} \\ E_4^o = -0,18 \text{ V} \end{cases}$$

Nous pouvons en déduire les valeurs de K_1, K_2 et K_3 qui sont les suivantes :

$$K_1 = 3,2.10^4$$
$$K_2 < 2.10^{-15}$$
$$K_3 < 10^{-7}$$

nous avons vu que : $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{K_2}{K_1}$

d'où $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} < 10^{-19}$

donc σ_1 est nettement inférieur à σ_2

d'autre part $\frac{\sigma_2}{\sigma_3} = \frac{K_3}{K_1}$

soit $\frac{\sigma_2}{\sigma_3} < 10^{-11}$

donc σ_2 est nettement inférieur à σ_3.

Nous avons alors les conditions supplémentaires suivantes :

$$\begin{cases} (P^-) \to 0 \\ (PH^{2+}) \to 0 \end{cases}$$

ou encore

$$\begin{cases} K_2 \to 0 \\ K_3 \to 0 \\ K_4 \to 0 \\ \sigma_1 \to 0 \\ \sigma_3 \to +\infty \end{cases}$$

Seuls σ_2 et K_1 ont une valeur finie et seront notés dorénavant σ et K.

La nouvelle valeur de θ^2 est simple, nous avons vu en effet que :

$$\theta^2 = K_1 \left(\frac{1 + \sigma_3}{\sigma_3} \right) \frac{\sigma_2 (1+\sigma_1)}{(1+\sigma_2)^2}$$

Par conséquent si $\sigma_3 \to \infty$, alors $\frac{1+\sigma_3}{\sigma_3} \to \infty$,

tandis que $1 + \sigma_1 \to 1$ quand $\sigma_1 \to 0$.

D'où finalement :

$$\theta^2 = \frac{K\sigma}{(1+\sigma)^2}$$

La résolution conduit ainsi aux fonctions suivantes :

$$(PH) = (P^+) = \frac{\sqrt{K\sigma}}{2\sqrt{K\sigma} + \sigma + 1}$$

Cette fonction a pour limites zéro quand σ tend vers l'infini ou zéro et elle présente un maximum pour $\sigma = 1$.

pour $(PH^{\cdot +})$ nous avons la fonction :

$$(PH^{\cdot +}) = \frac{1}{2\sqrt{K\sigma} + \sigma + 1}$$

Ses limites sont les suivantes :

$$\text{si } \sigma \to \infty \quad (PH^{\bullet +}) \to 0$$

$$\text{et si } \sigma \to 0 \quad (PH^{\bullet +}) \to 1$$

quand à $(P^{\bullet})$, sa fonction est la suivante :

$$\boxed{(P^{\bullet}) = \frac{\sigma}{2\sqrt{K\sigma} + \sigma + 1}}$$

et ses limites sont :

$$\text{si } \sigma \to \infty \quad (P^{\bullet}) \to 1$$

$$\text{si } \sigma \to 0 \quad (P^{\bullet}) \to 0$$

Pour représenter ces fonctions nous avons utilisé un calculateur et une table traçante X, Y, et nous avons réalisé un programme s'adaptant au cas général des six espèces ; cependant nous l'avons utilisé pour le cas particulier que nous venons de décrire.

La figure III.1 montre la variation de la concentration C des différentes espèces (pour z = 1 et $\sigma = \sigma$) en fonction de $p\sigma$ ($p\sigma = -\log \sigma$) et ceci pour différentes valeurs de la constante de dismutation K. Cette figure appele la remarque suivante : plus la valeur de K est grande, plus est importante la zone de $p\sigma$ dans laquelle la dismutation intervient de manière notable et plus est petite la possibilité d'existence simultanée des espèces $PH^{\bullet +}$ et $P^{\bullet}$. Si la variable est maintenant le nombre z, nous avons la concentration des différentes espèces en fonction du degré d'avancement de l'électrolyse, c'est-à-dire en fonction du temps. Nous pouvons tracer ces courbes pour différentes valeurs de K à σ constant ou inversement.

La figure III.2 montre ainsi les variations des concentrations des différentes espèces, en fonction de z, pour $p\sigma = 0$ et K variant de 5 à - 5. Pour K = 5, la dismutation est pratiquement totale, tandis que pour K = - 5 la dismutation est inexistante. Ces cas limites sont représentés par des segments de droite, et lorsque la valeur de K est comprise entre + 5 et - 5, les courbes seront comprises entre ces cas limites mais elles ne seront plus des segments de droite.

La figure III.3 montre, elle, les variations des concentrations des différentes espèces en fonction de z pour K = 1 et pour $p\sigma$ variable entre - 8 et + 8.

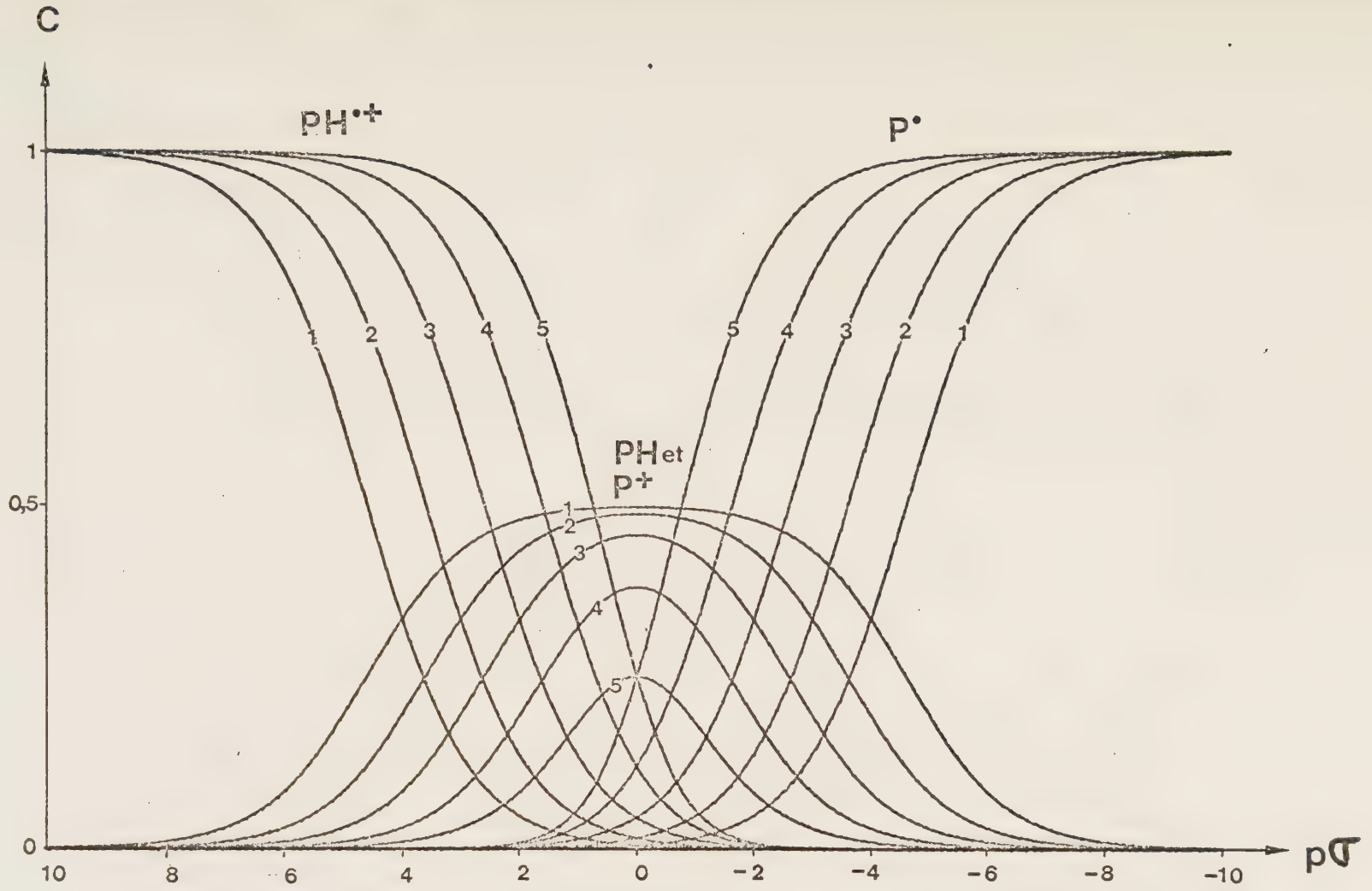


Figure III.1 - Fonctions C = f (pσ) pour différentes valeurs de K :
1) K = 104 ; 2) K = 103; 3) K = 10^2; 4) K = 10 ; 5) K = 1
Ceci pour pKa_1 = 20 ; pKa_2 = 20.

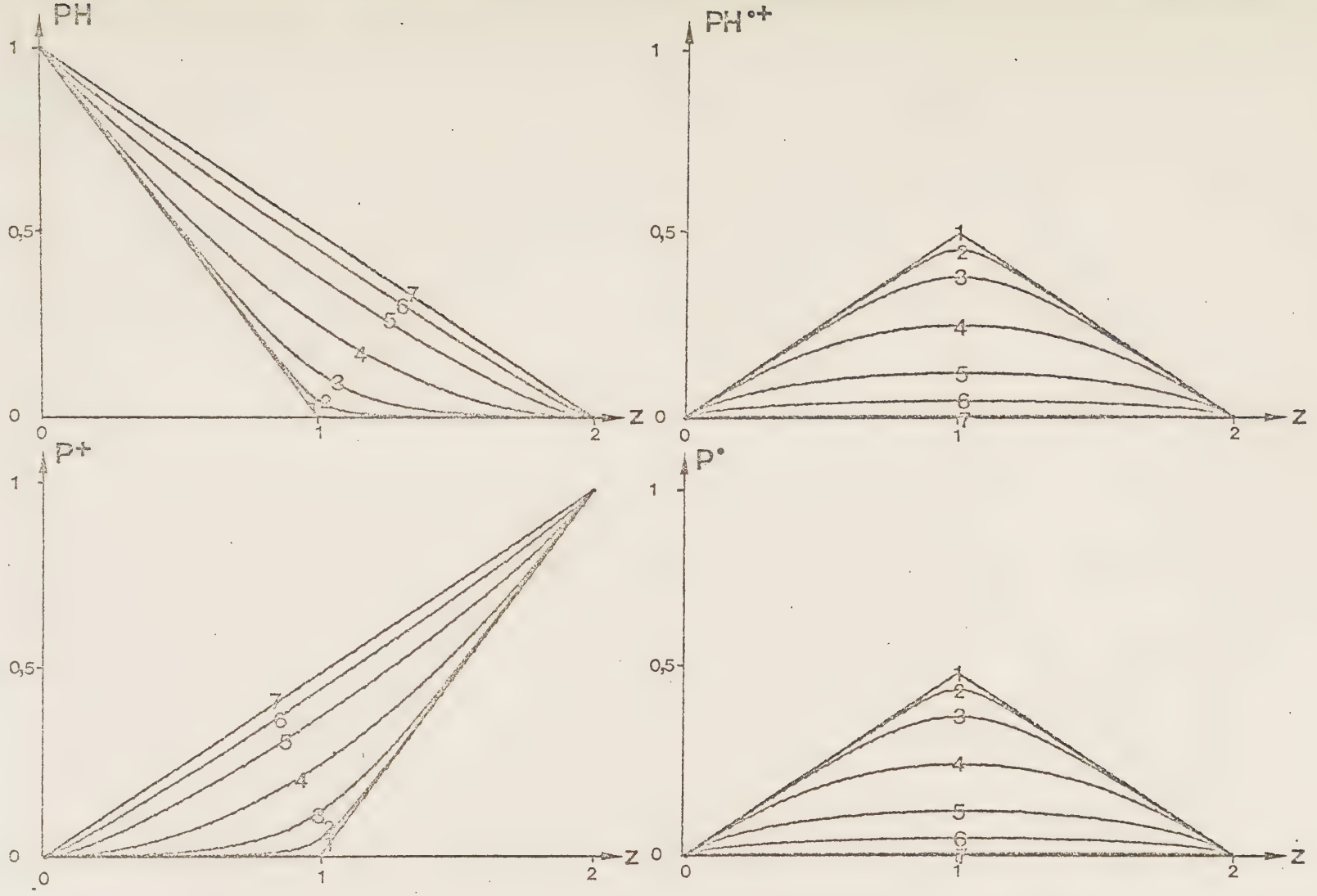


Figure III.2 - Fonctions C = f (Z) dans le cas où $p\sigma = 0$, K variable : 1) $K = 10^{-5}$; 2) $K = 10^{-2}$; 3) $K = 10^{-1}$ 4) K = 1 ; 5) K = 10; 6) $K = 10^{2}$; 7) $K = 10^{5}$, ceci pour les mêmes pKa_i que pour la figure III.1.

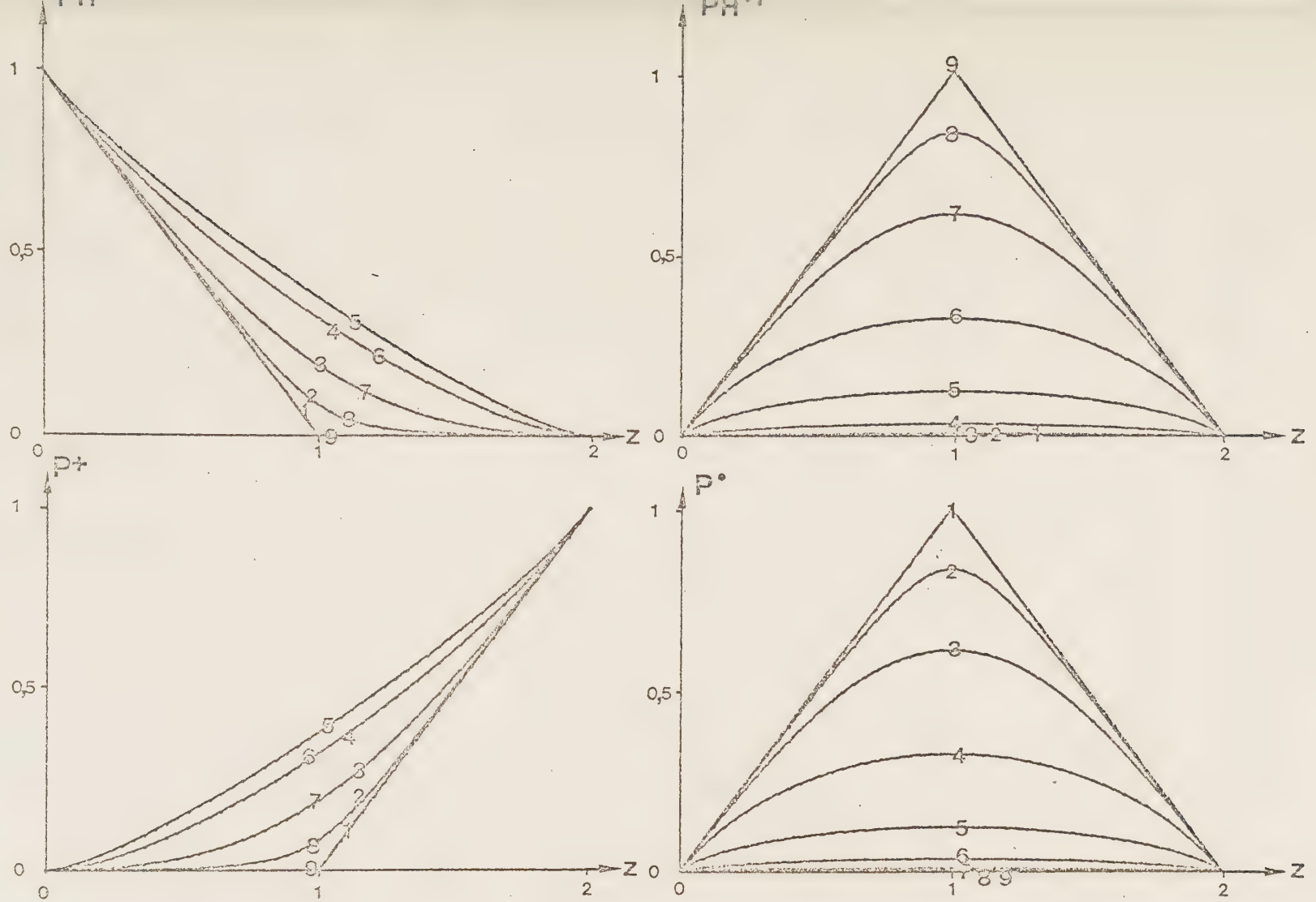


Figure III.3 - Fonctions C = f (Z) dans le cas où K = 10 et pσ variable :
1) pσ = -8 ; 2) pσ = -3 ; 3) pσ = -2 ; 4) pσ = -1 ; 5) pσ = 0 ; 6) pσ = 1 ; 7) pσ = 2 ; 8) pσ = 3 ;
9) pσ = 9. Les pKa sont toujours identiques à ceux de la figure III.1.

En résumé pour z, pσ et K donnés, il est possible de connaître les concentrations des diverses espèces $PH, PH^{\cdot +}, P^{\cdot}, P^{+}$.

II - APPLICATION AU CAS DE LA DMeOPH ET CONSEQUENCES.

1 - Echelle de basicité dans l'acétonitrile.

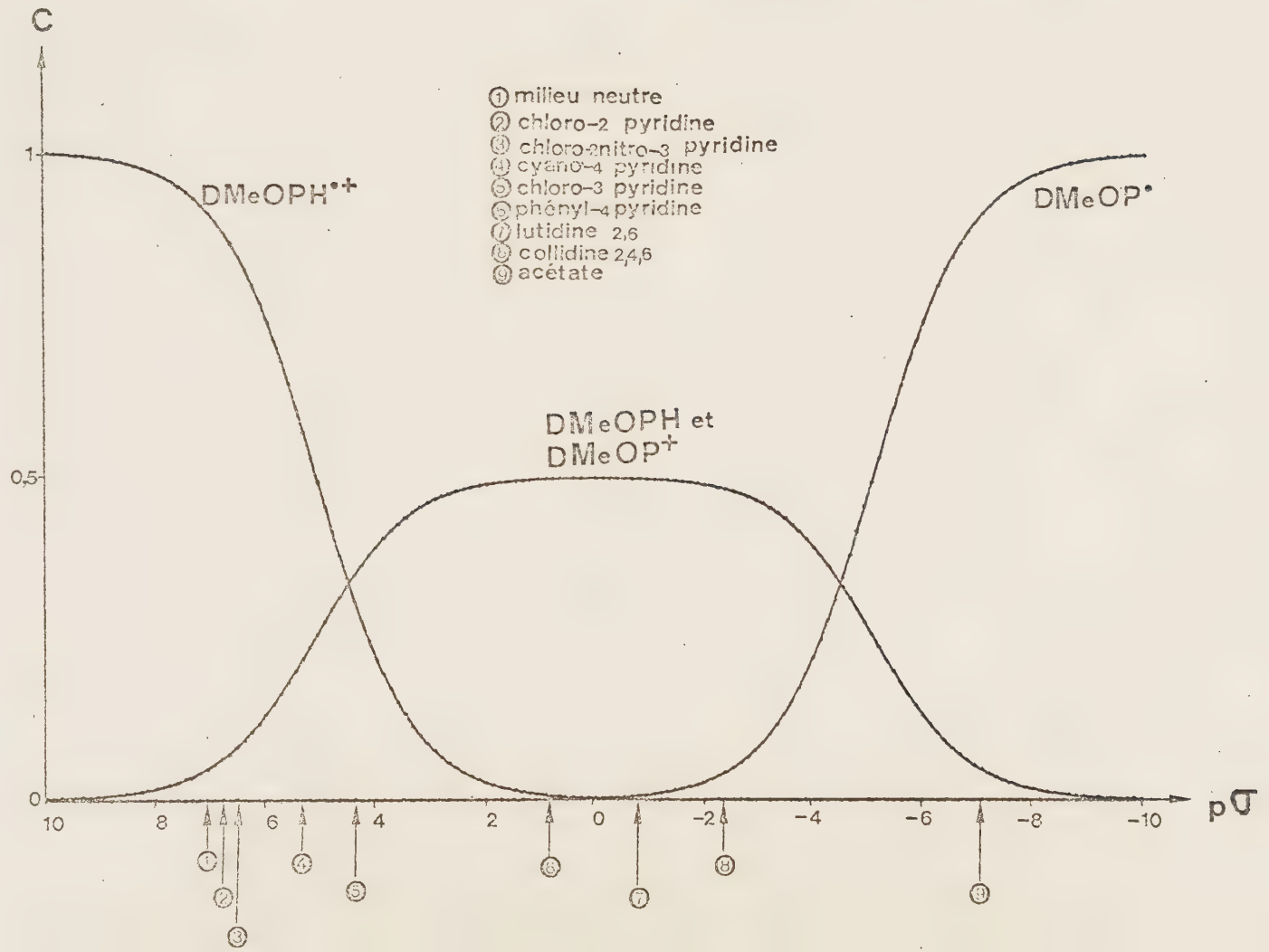
Nous avons vu dans le chapitre II que le mécanisme d'oxydation de ce composé correspond bien à l'étude mathématique envisagée plus haut, et nous avons pu déterminer avec précision la valeur de la constante K($K = 3{,}2.10^{4}$).

La stabilité importante de PH, $PH^{\cdot +}$, $P^{\cdot}$ et P^{+} de DMeOPH et la connaissance de leur spectre d'absorption électronique caractéristiques et très différents les uns des autres nous permet de mesurer les différentes concentrations de ces espèces après électrolyse à un faraday par mole dans des milieux basiques différents. Connaissant ces concentrations nous pouvons à l'aide de la figure III.4, déterminer les pσ de ces bases dans l'acétonitrile (à condition toutefois que celles-ci ne soient pas électroactives au potentiel d'oxydation de DMeOPH). Nous avons travaillé à la concentration de 5.10^{-4}M en DMeOPH et nous avons ajouté dans chaque cas la quantité stoéchiométrique de base afin de faire une comparaison valable ; les électrolyses sont stoppées après passage d'un faraday par mole. Le spectre d'absorption est ensuite enregistré et analysé pour un certain nombre de bases courantes et l'on obtient les résultats suivants (Tableau III.1).

BASES	pσ
Milieu neutre non tamponné	7,05
Chloro-2 pyridine	6,75
Nitro-2, Chloro-3pyridine	6,45
Cyano-4 pyridine	5,35
Chloro-3 pyridine	4,30
Pyridine	1,15
Phényl-4 pyridine	0,80
Lutidine 2,6	- 0,80
Collidine 2,4,6	- 2,35
Aco^{-}/AcOH	- 7,10

Tableau III.1

Figure III.4 - Positions des pσ de différentes bases dans le cas de DMeOPH ($K = 3,2.10^4$).



Parmis ces bases un certain nombre sont des dérivés de la pyridine. La stabilité remarquable du cation $DMeOP^+$ vis-à-vis de ces pyridines contrairement au cation de la phénothiazine (8) exclut la complication que pourrait entraîner la possibilité de réactions nucléophiles des pyridines sur le cation. Les pyridines présentent l'avantage d'être des bases dont les pKa sont connus dans l'eau (9) (10) (11). Il paraissait normal qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs obtenues dans ce milieu et les pσ précédemment calculés obtenus dans l'acétonitrile. Effectivement la fonction pσ = f (pKa dans l'eau) est sensiblement une droite comme le montre la figure III.5. La connaissance du pKa de deux bases dans l'acétonitrile établis à l'aide de la méthode de KOLTHOFF (12) permet de tracer la droite d'étalonnage (pKa dans l'acétonitrile) = (pσ) (fig. III.6). Ces deux bases sont l'ion acétate (13) et la pyridine (14).

Nous nous sommes alors servis de cette droite pKa = f(pσ) afin de déterminer la force de deux bases : -SCN et -OCN dont les pKa étaient inconnus dans l'acétonitrile. L'analyse du spectre d'absorption après électrolyse en présence d'une quantité stoechiométrique de base, puis l'utilisation de cette droite d'étalonnage conduit aux valeurs suivantes (tableau III.2).

BASES	pσ	pKa dans l'acétonitrile
KSCN	4,15	8
Me_4NOCN	- 1,10	15

Tableau III.2

Cette échelle de basicité dans l'acétonitrile permet de dégager une idée générale concernant l'orientation des réactions d'oxydation des amines aromatiques dans ce même solvant. Si l'on admet que la dismutation $PH^{\cdot+} + P^{\cdot} \rightleftarrows PH + P^+$ existe (c'est-à-dire si K > 10) et qu'elle n'est pas très favorisée ($K < 10^5$ on peut définir dans le cas de composés possédant les degrés d'oxydation 0, +I, +II, ceux-ci pouvant posséder des degrés de protonation variable, des zones de prépondérance d'espèces intermédiaires en fonction de l'acido-basicité du milieu. En effet d'après les figures III.1 et III.4 on peut définir trois zones principales qui peuvent être représentées à l'aide du schéma suivant.

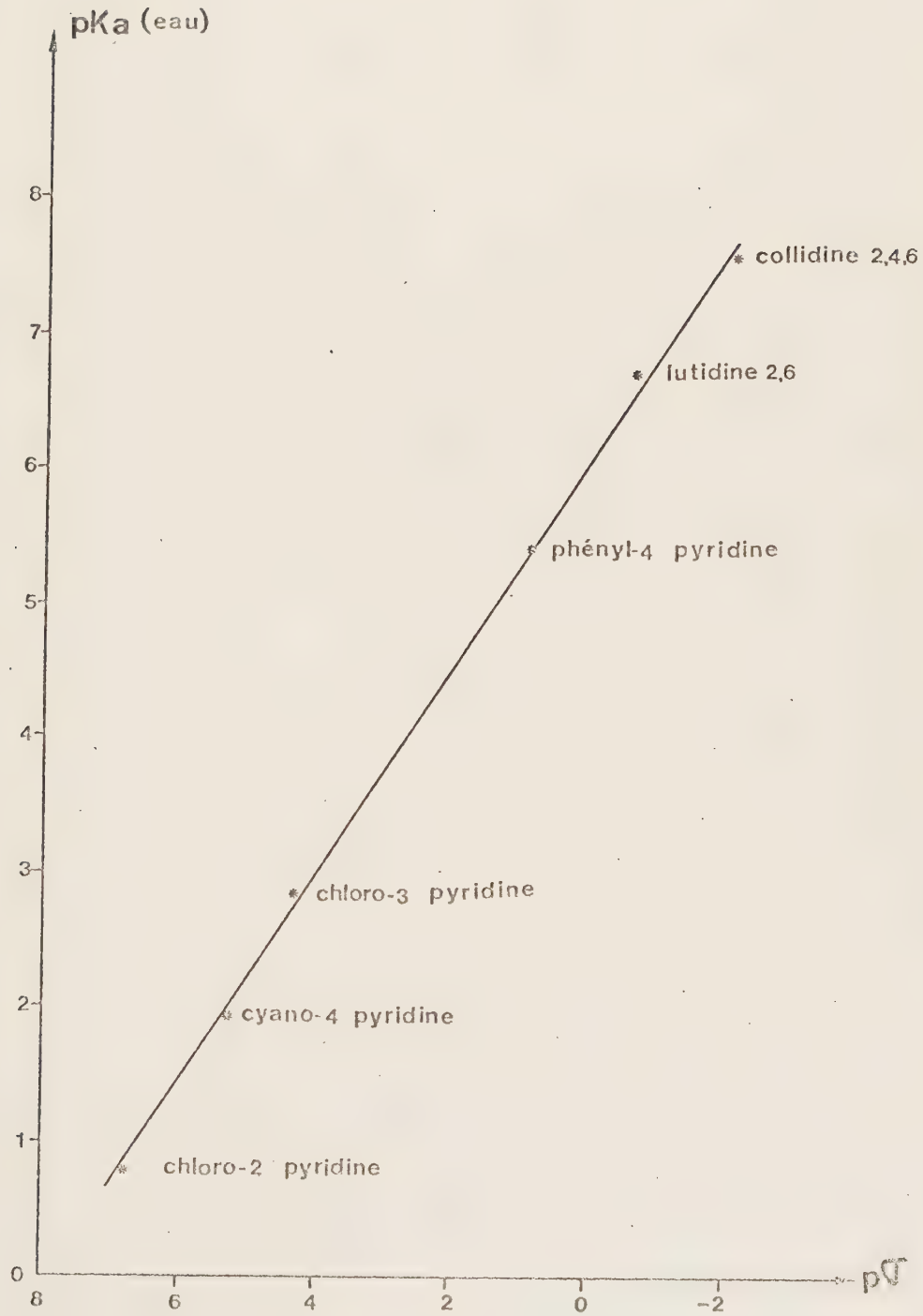


Figure III.5 - Droite pKa (eau) = f (pσ) pour diverses pyridines substituées.

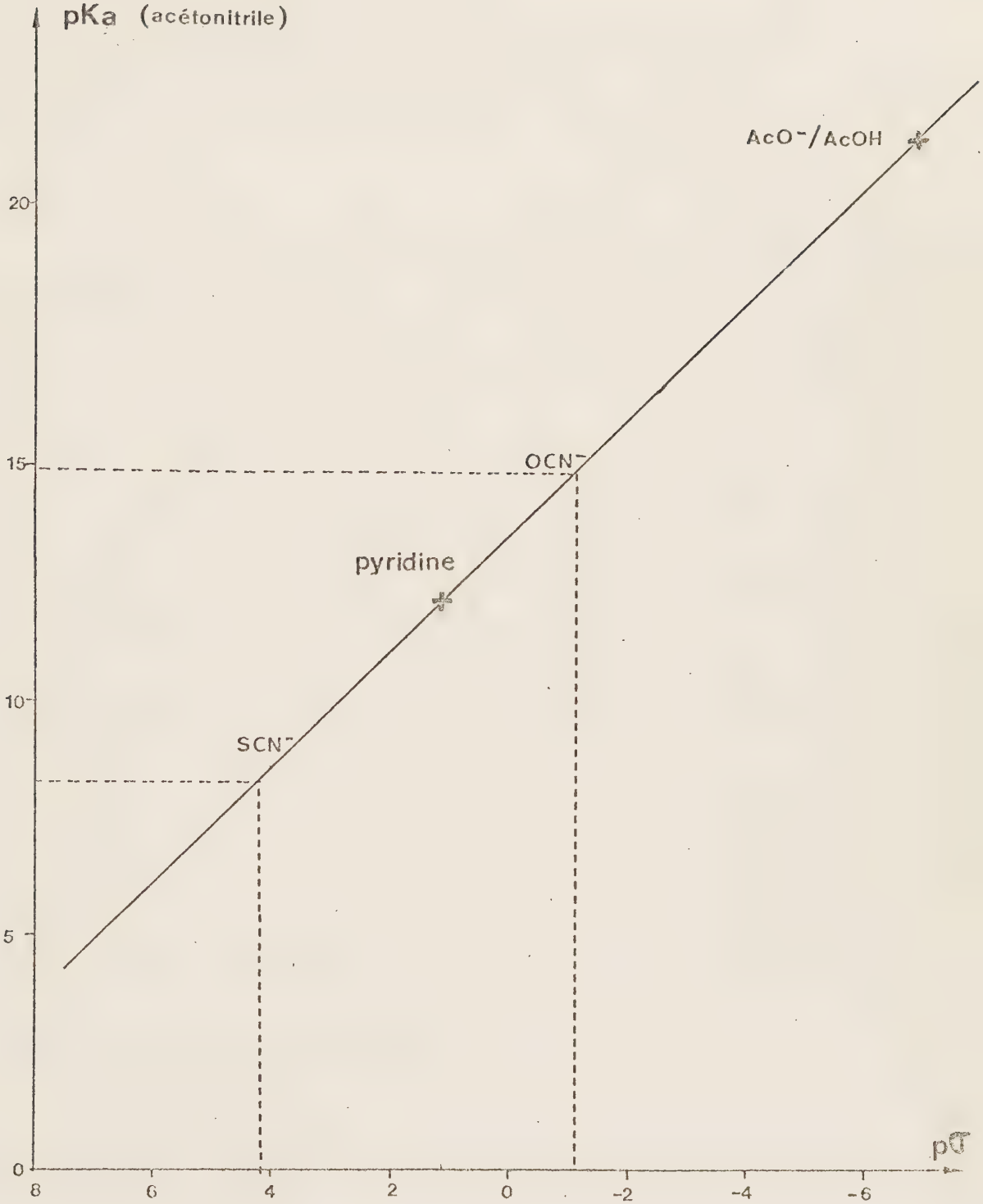


Figure III.6 - Droite d'étalonnage des pKa des bases dans l'acétonitrile.

Nature du milieu	Milieu neutre non tamponné ou acide	Milieu lutidine 2,6	Milieu acétate ou cyanure
Concentrations en espèce	$0,9<(PH^{\cdot+})<1$ $0<(PH)$ et $(P^{+})<0,05$ $(P^{\cdot})=0$	$0,4<(P^{+})$ et $(PH)<0,5$ $0<(P^{\cdot})$ et $(PH^{\cdot+})<0,1$	$0,9<(P^{\cdot})<1$ $0<(PH)$ et $(P^{+})<0,05$ $(PH^{\cdot+})=0$

Ce résultat est en parfait accord avec l'oxydation électrochimique des amines aromatiques et en particulier de la diphénylamine (15). En effet en milieu acide ou neutre l'oxydation de la diphénylamine conduit au radical cation qui se dimérise en benzidine correspondante (cette benzidine est obtenue sous forme protonée et oxydée).

En milieu basique de force moyenne lutidine 2,6, il se produit la formation de triphényl paraphénylène diamine. Celle-ci peut théoriquement se former soit par couplage du radical cation avec le radical neutre, soit par réaction du cation sur l'amine de départ. Il est certain d'après cette étude que le deuxième type de réaction est thermodynamiquement favorisé.

Et en milieu basique fort : acétate ou cyanure, l'oxydation de la diphényl amine conduit à la tétraphénylhydrazine par dimérisation du radical neutre.

Cependant ceci n'est valable que dans une certaine limite car la valeur de σ est dépendante du couple puisqu'elle est reliée à la constante d'équilibre pKa_2 du couple acide-base $PH^{\cdot+}/P^{\cdot}$. Il faut donc envisager une faible variation de pKa_2 quand on passe d'un couple à un autre afin de ne pas trop déplacer les zones d'acido-basicité attribuées dans le cas de la DMeOPH.

2 - Déformation de la courbe voltampérométrique.

La classification des bases que nous venons de voir est en rapport étroit avec l'évolution de la déformation de la courbe intensité-potentiel de DMeOPH en fonction de la force de cette base.

Les électrochimistes se sont depuis longtemps rendu compte du phénomène suivant : la vague d'oxydation du couple amine/radical cation se déplace d'autant plus vers les potentiels négatifs que la base ajoutée au milieu est forte. Dans le cas de DMeOPH la simple analyse de la courbe intensité-potentiel peut déjà donner un ordre de grandeur de la force d'une base inconnue et l'on voit par exemple que :

pKa chloro-3 pyridine < pKa SCN^- < pKa phényl-4 pyridine
pKa lutidine 2,6 < pKa OCN^- < pKa collidine 2,4,6.

Si l'on ajoute à une solution 5.10^{-4}M de DMeOPH une base faible telle que la chloro-2 pyridine ou que la chloro-2 nitro-3 pyridine en quantité stoéchiométrique la première vague ne se déplace pratiquement pas tandis que la seconde se déplace fortement vers les potentiels négatifs. Ceci veut dire que le mécanisme EEC est peu concurrencé par le mécanisme ECE et par la dismutation, la réaction chimique de déprotonation postérieure au deuxième transfert de charge est pratiquement seule responsable du déplacement observé.

Si par contre on ajoute une base de force moyenne le mécanisme ECE devient prépondérant et la dismutation est maximale pour des bases telles que pyridine, lutidine 2,6, collidine 2,4,6. La courbe voltampérométrique présente alors une vague unique biélectronique comme c'est le cas également pour, par exemple, la tritertiobutyl aniline (16).

Et pour les bases fortes telles que l'ion acétate ou l'ion cyanure le mécanisme ECE est concurrencé par le mécanisme CEE et l'importance de la dismutation devient presque négligeable. La courbe voltampérométrique présente à nouveau deux vagues monoélectroniques. La première est déplacée très fortement vers les potentiels négatifs quand la force de la base augmente, tandis que la seconde est peu affectée.

III - CONCLUSION.

L'oxydation électrochimique exhaustive de la diméthoxy-3,7 phénothiazine permet donc d'une part de mettre en oeuvre une méthode originale de mesure des pKa de base dans l'acétonitrile*, d'autre part d'améliorer la compréhension de l'oxydation des amines aromatiques en général.

---

* Bien entendu la précision de cette méthode est limitée par des facteurs expérimentaux tels que la précision des appareils mais surtout par la présence d'eau dans l'acétonitrile. En effet ce solvant contient toujours une quantité d'eau de l'ordre de 5.10^{-3}M et nous avons vu que si l'eau est une base très faible, elle est tout de même capable de déprotoner une petite quantité de ce radical cation.

CHAPITRE IV

FORMATION ET OXYDATION ANODIQUE DE QUELQUES BIPHENOTHIAZINYLES

I - FORMATION DES BIPHENOTHIAZINYLES.

Nous avons vu dans le deuxième chapitre comment l'on pouvait produire les radicaux neutres P$^{\bullet}$ des phénothiazines. L'évolution de ces radicaux P$^{\bullet}$ est cependant plus facile à observer si P$^{\bullet}$ est obtenu de façon instantanée par addition du tampon acétate à une solution de PH$^{\bullet+}$ préparée par électrolyse. On constate, comme on pouvait l'attendre, que le mode d'évolution de P$^{\bullet}$ dépend de la nature du substituant R.

1 - La phénothiazine (R = H).

Le radical P$^{\bullet}$ fournit rapidement un mélange complexe dont on peut isoler le biphénothiazinyle-1,10' (Rdt : 3 à 4 %) et le biphénothiazinyle-3,10' (45 %), déjà décrits (1) la phénothiazine (18 %) et deux trimères (l'un : 3 % et l'autre : 15 %).

Afin de suivre cette réaction par spectrométrie d'absorption électronique, nous avons opéré de la façon suivante : dans une cuve de 1 mm de parcours optique contenant une solution 2.10^{-4}M de radical cation PH$^{\bullet+}$, on ajoute du tampon acétate en quantité 1,5 fois la stoechiométrie. Le spectre de PH$^{\bullet+}$ disparaît instantanément et il est remplacé par un nouveau spectre dont le maximum d'absorption situe à 381, nm , caractérise le radical neutre P$^{\bullet}$ (2). Cette absorption disparaît totalement au bout de 30 minutes. Contrairement à l'observation de HANSON et NORMAN (2), qui ont utilisé comme base le tampon borate en solution acqueuse (PH = 9), cette cinétique de disparition n'est pas du second ordre. Ceci montre bien qu'en milieu acétate l'évolution de P$^{\bullet}$ n'est pas une simple dimérisation comme le laisse supposer l'électrolyse préparative, puisque l'on a vu que cette dernière fournit également des trimères PPPH.

Cette présence de trimères en quantité appréciable est due certainement à la formation transitoire du radical PP$^{\bullet}$ résultant de l'oxydation de PPH par le cation P^{+}, lui-même produit par dismutation de P$^{\bullet}$ et PH$^{\bullet+}$. Le radical PP$^{\bullet}$ réagit alors avec P$^{\bullet}$ pour donner PPPH. Ainsi la dégradation du radical PH$^{\bullet+}$ en milieu acétate peut se résumer à l'aide du schéma suivant :

$$PH^{\bullet+} + \text{base} \rightarrow P^{\bullet}$$

$$P^{\bullet} + PH^{\bullet+} \rightleftarrows P^{+} + PH$$

$$2P^{\bullet} \rightarrow PPH$$

$$PPH + P^{+} \rightleftarrows PP^{\bullet} + PH^{\bullet+}$$

$$PP^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow PPPH \quad (*)$$

Cette formation des deux dimères isomères apporte deux informations importantes sur la réactivité des radicaux neutres phénothiazinyles ainsi que sur l'identification des biphénothiazinyles.

a) Relation réactivité radicalaire - R.P.E.

GILBERT et coll. (3) et JACKSON et coll. (4) ont déterminé les constantes de couplage de l'électron célibataire du radical neutre phénothiazinyle (tableau IV.1).

Constante en G	dans l'acétonitrile (3)	dans le benzène (4)
a_N	7,06	7,05
$a_{H1,9}$	2,68	2,85
$a_{H2,8}$	1,00	0,95
$a_{H3,7}$	3,64	3,66
$a_{H4,6}$	0,73	0,95

Tableau IV.1

(*) Remarque : Lorsque l'on écrit $2P^{\bullet} \rightarrow PPH$, il n'ya pas apport d'un proton, mais simplement réarrangement du dimère ainsi formé, de même pour $PP^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow PPPH$.

La différence de densité électronique sur les atomes de carbone du cycle explique les divers pourcentages en dimères observés lors de la dimérisation de P'. En effet le doublement de deux noyaux phénothiaziniques suivant la liaison N_{10}-$C_{3\text{ ou }7}$ est très favorisée par rapport à la liaison N_{10}-$C_{1\text{ ou }9}$ tandis que les liaisons N_{10}-$C_{2\text{ ou }8}$ et N_{10}-$C_{4\text{ ou }6}$ n'existent pas. La liaison N_{10}-N_{10} ne peut se faire quand à elle pour des raisons d'empêchement stérique. Cette relation entre réactivité radicalaire et densité électronique, déjà mise en évidence par plusieurs auteurs, en particulier pour la phénylation des pyridines (5), est dans le cas qui nous intéresse ici particulièrement nette.

b) Relation structure des dimères-chromatographie :

La rétention sur une colonne ou sur une plaque de silice pour diverses amines est fonction, entre autre, de l'encombrement stérique du groupe -NH- (6) ainsi que de la masse moléculaire. Le biphénothiazinyle-1,10' est élué, en effet, avant le biphénothiazinyle-3,10' et la phénothiazine, tandis que le biphénothiazinyle-3,10' l'est après la phénothiazine (7). Si la facilité d'atteindre le groupe -NH- est sensiblement identique dans ce dernier cas, les masses moléculaires sont dans le rapport 2 : 1. Cet ordre d'élution sera utilisé pour confirmer l'identification des produits.

2 - DMeOPH (R =-OMe)

La solution du radical neutre est stable pendant plusieurs jours et il se réduit lentement en solution. Ceci n'est pas fait pour nous surprendre lorsque l'on sait que le groupe methoxyle confère une remarquable stabilité aux radicaux neutres (8). L'effet mésomère donneur du groupe méthoxyle augmente la localisation de l'électron célibataire sur le noyau d'azote (a_N = 7.29 G) tandis que la constante de couplage avec l'atome d'hydrogène en position1 est plus faible (a_{H1} = 2.68 G)

3 - DBPH.

Dans le cas de la DBPH la stabilité du radical est encore accentuée par le fait qu'il précipite de sa solution en cristaux qui ont pu être identifiés par comparaison avec ceux obtenus par déshydrogénation chimique de la DBPH (9).

4 - DSCNPH (R = - SCN)

La cinétique de disparition du radical est très rapide et la constante de vitesse n'a pu être déterminée (En une minute la disparition de P° est presque totale). Nous avons pu isoler avec un rendement de l'ordre de 80 % le dimère tétrathiocyano-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10'. Compte-tenu des remarques faites au sujet de la phénothiazine, ce résultat s'interprète de la manière suivante. Le groupe -SCN est inducteur et mésomère attracteur, ce qui se traduit par le fait que la répartition électronique est différente de celle observée pour le radical neutre de la phénothiazine. La constante de couplage de l'électron célibataire avec l'atome d'azote est nettement plus faible (a_N = 6.10 G) tandis que la constante de couplage avec l'atome d'hydrogène est plus importante (a_{H_1} = 2.80 G).

Par conséquent, nous obtenons un seul dimère, le biphénothiazinyle-1,10' et la dimérisation est très rapide. La chromatographie analytique montre effectivement un seul composé qui s'élue plus facilement que le produit de départ.

5 - DtBuPH (R = tBu)

La cinétique de disparition du radical P° est dans ce cas du second ordre (la courbe $\frac{1}{A} = f(t)$ est une droite (figure IV.1) et la constante de vitesse est égale à 3,4 $mole^{-1}\ s^{-1}$ l à 26°C, valeur qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la phénothiazine par HANSON et NORMAN (2).

Nous avons pu encore isoler un seul dimère avec un rendement de l'ordre de 80 % qui est le tétratertiobutyl-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10'.

Le groupe tertiobutyle est un bon donneur d'électron par effet inducteur. L'électron célibataire est moins localisé sur l'atome d'azote (a_N = 7.00 G) que dans le cas où R = -OMe et légèrement plus sur l'atome d'hydrogène. Nous avons donc une dimérisation unique du type N_{10}-,C_1 et la chromatographie analytique confirme l'identité du composé. La vitesse de dimérisation est dans ce cas faible.

6 - DMePH (R = Me)

La cinétique est ici encore proche du 2ème ordre, mais la constante de vitesse (k = 17 $mole^{-1}\ s^{-1}$ l à 26°C) est plus grande que dans le cas où R = tBu. Nous n'avons pu malheureusement isoler les produits de réaction car nous avions trop peu de DMePH , cependant une chromatographie analytique sur papier indique la présence de trois produits.

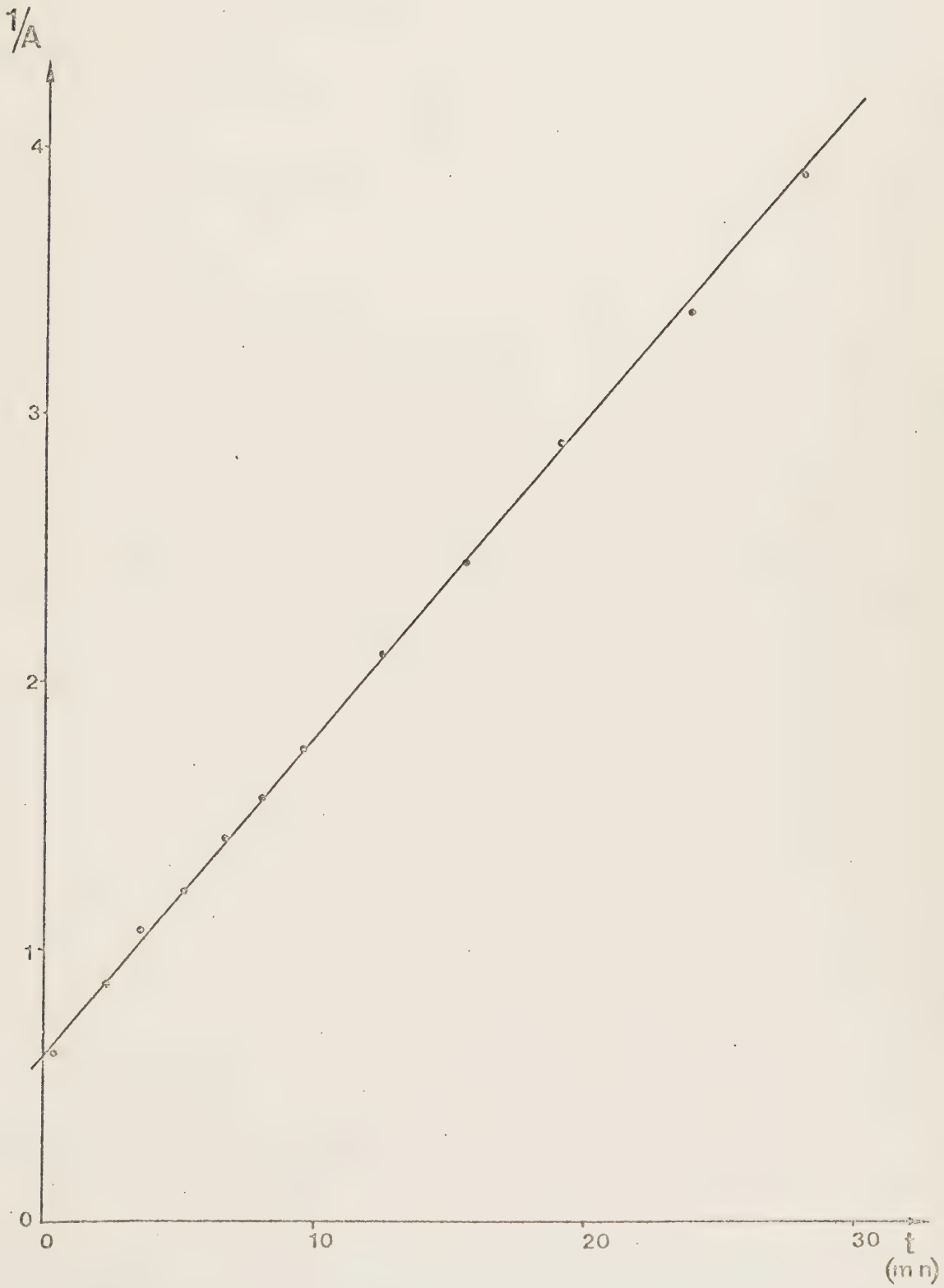


Figure IV.1 - Mesure de la constante de vitesse de dimérisation de DtBuP$^{\bullet}$ par spectrométrie d'absorption visible. Evolution de A à λ constant (385 nm) en fonction du temps.

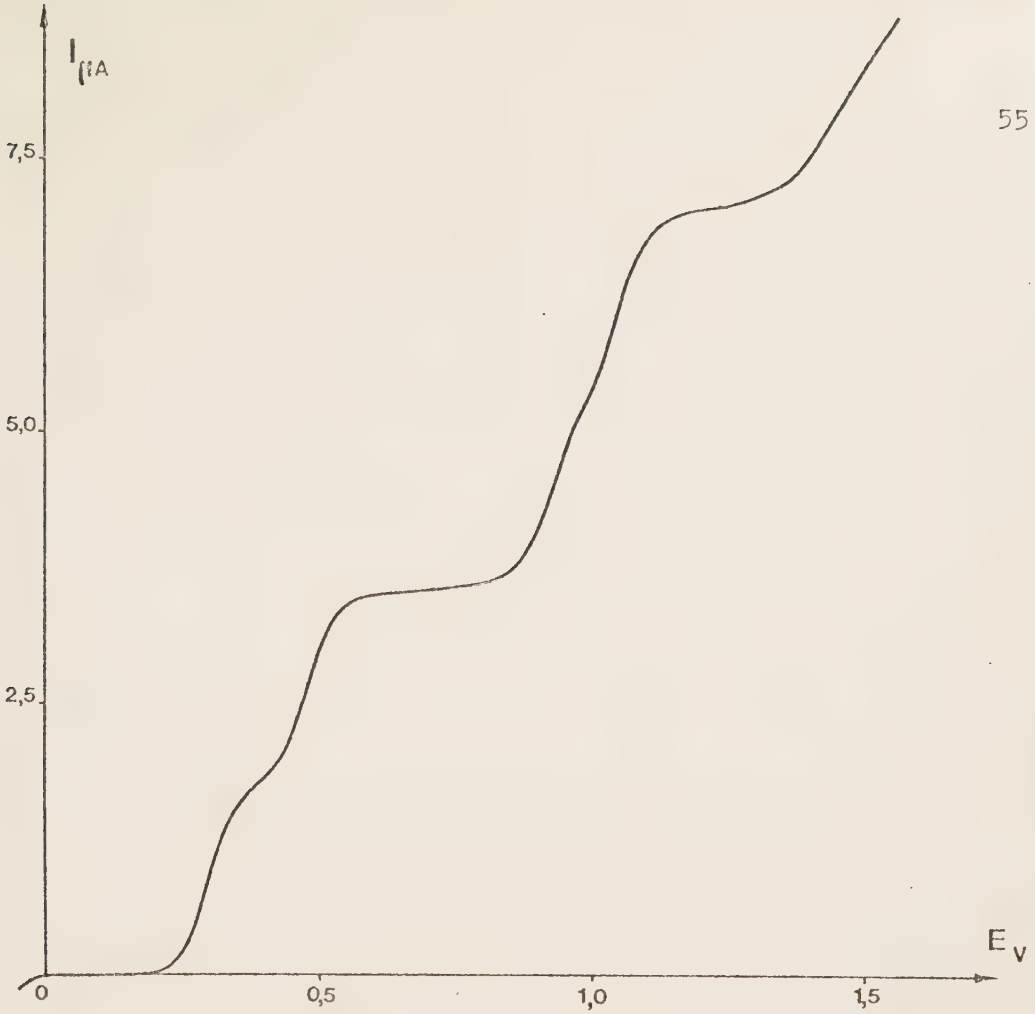


Figure IV.2 - Vagues d'oxydation du tétratertiobutyl-3,3',7,7' biphénothiaziny -1,10' 5.10^{-4}M en milieu acide perchlorique 5.10^{-4}M.

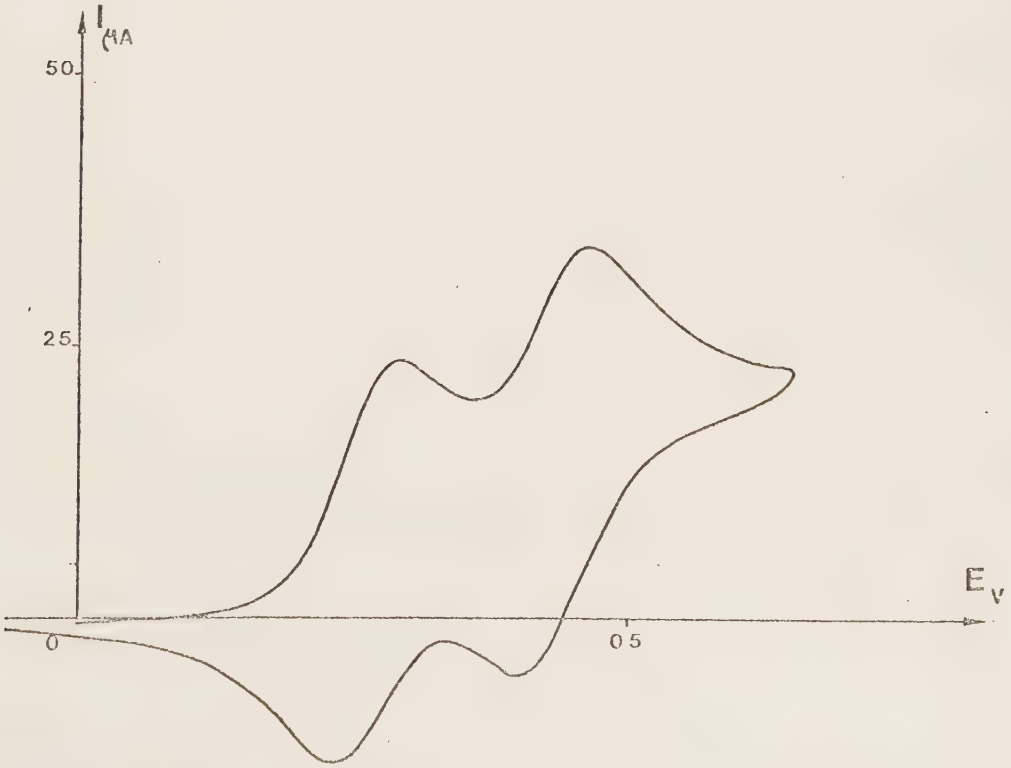


Figure IV.3 - Balayage de voltamétrie cyclique correspondant aux deux première vagues de la figure IV.2. Vitesse de balayage : 2 V mn^{-1}.

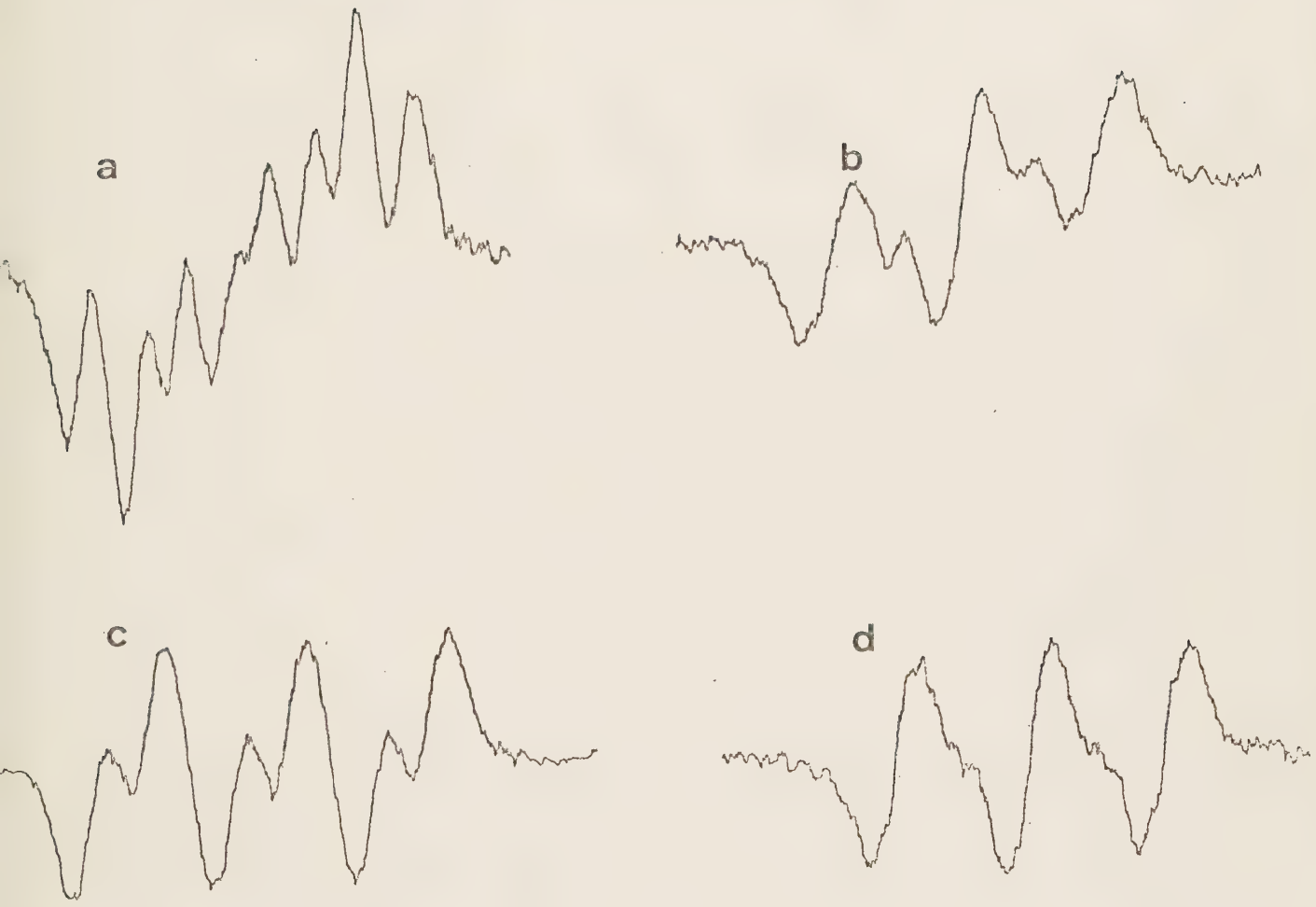
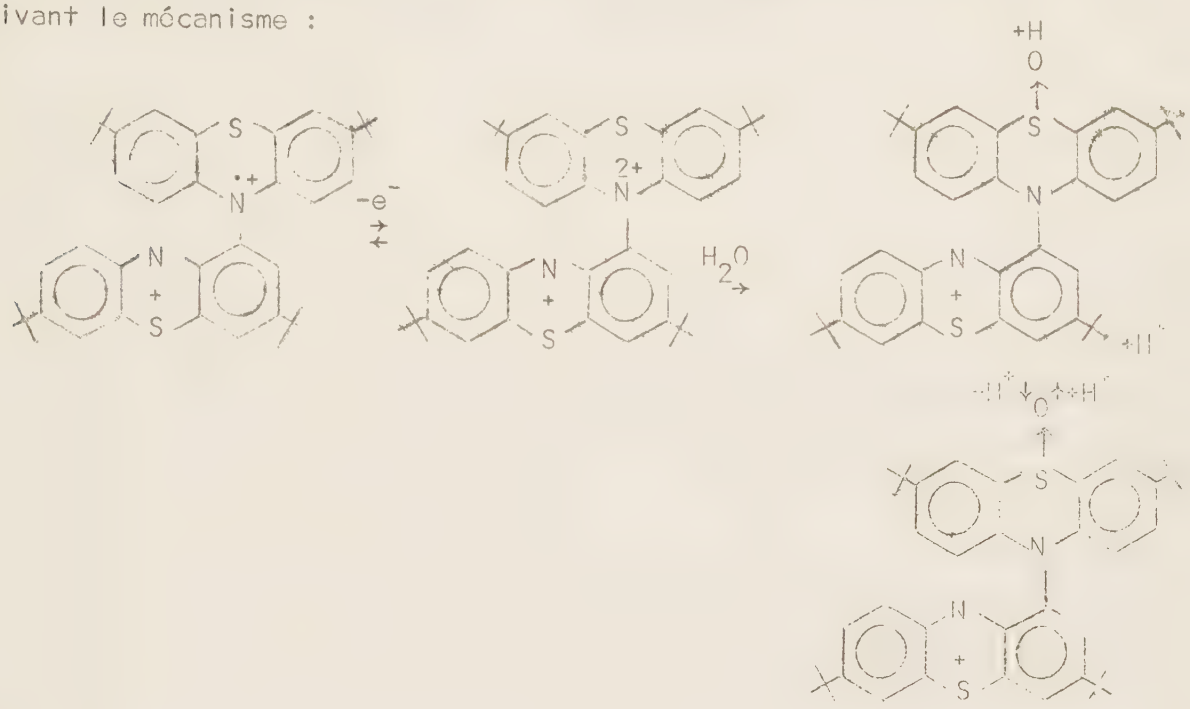


Figure IV.4 - Spectres R.P.E. des radicaux issus de l'oxydation du tétratertiob
tyl-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10'.
a) $PPH^{\cdot +}$
b) $P^{\cdot +}PH^{\cdot +}$
c) $PP^{\cdot}$
d) $P^{\cdot +}P^{+}$

L'oxydation sur la quatrième vague conduit au sulfoxyde de l'entité phénothiazine substituée sur le noyau d'azote, tandis que l'autre noyau possède encore la structure cationique P^+. Cette dernière est une nouvelle fois mise en évidence par spectrométrie d'absorption (λ_{max} = 451 nm). L'espèce $P^{2+}P^+$ s'est bien formée mais elle a réagi avec l'eau contenue dans l'acide perchlorique et dans l'acétonitrile comme le font les ions P^{2+} issus des phénothiazines N-substituée (13) suivant le mécanisme :

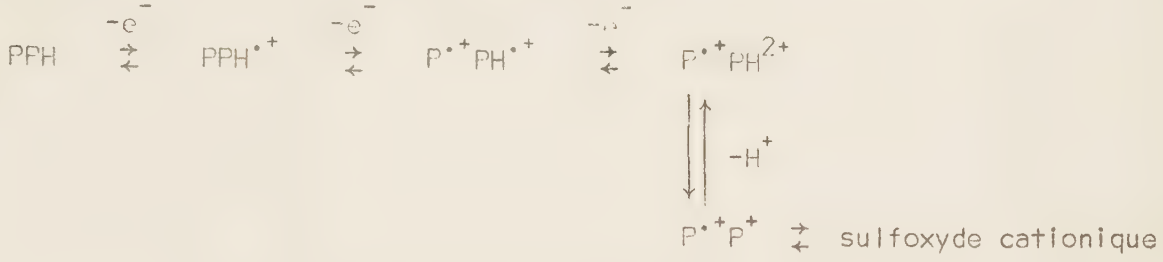


La totale indépendance des deux sites électroactifs montre bien que l'oxydation de ce biphénothiazinyle n'est rien d'autre que la simple juxtaposition de l'oxydation d'une biphénothiazine non substituée sur l'atome d'azote et de l'oxydation d'une phénothiazine N-substituée. Nous allons désigner ce noyau N-substitué par P_2 tandis que l'autre le sera par P_1. Nous avons vu que la dernière étape monoélectronique réalise la formation du sulfoxyde, donc P_2 est plus difficilement oxydable au degré +II que P_1, et nous pouvons admettre que pour l'oxydation au degré +I, il en est de même. Ceci est conforme au fait que la phénothiazine est plus facilement oxydable que la méthyl-10 phénothiazine, de même que la diméthyl-3,7 l'est plus que la triméthyl-3,7,10 phénothiazine (15).

Bien que la différence entre les potentiels de demi-vague des deux premières vagues soit faible (ΔE = 0,18 V) la constante de l'équilibre de dismutation : $2\ PPH^{\cdot+} \rightleftarrows PPH + P^{\cdot+}PH^{\cdot+}$ est égale à 10^{-3}. C'est une valeur suffisamment importante pour empêcher la réaction de dismutation et stabiliser l'espèce $PPH^{\cdot+}$.

Nous avons vu au chapitre II qu'en milieu acide la deuxième étape de l'oxydation des phénothiazines non substituées sur l'atome d'azote était vraissemblablement un mécanisme EC, il n'y a donc aucune raison, puisque les noyaux sont indépendants, pour que la troisième étape d'oxydation de ce biphénothiazinyle possède un mécanisme différent.

Nous aurions donc en milieu acide un processus du type EEEC suivi d'une oxydation dont le mécanisme est plus complexe.



La réduction totale à quatre faradays $mole^{-1}$ au potentiel de 0,20V du sulfoxyde cationique montre que l'on revient quantitativement au biphénothiazinyle de départ, le mécanisme d'oxydation est donc entièrement réversible en milieu acide.

En présence de tampon acétate en quantité proche de la stoechiométrie on observe trois vagues fig. IV.5 courbe a. ($E\frac{1}{2}$ = 0,08 V, 0,38 V et 1,15 V). La première vague est biélectronique mais une oxydation effectuée au potentiel de 0,05 V correspondant à son pied et arrêtée après le passage d'un faraday par mole permet de préparer une nouvelle espèce, radicalaire, dont le spectre d'absorption présente des bandes dans le visible (λ_{max} = 385 et 432 nm) qui sont tout-à-fait en accord avec un radical neutre phénothiazinyle. Le spectre R.P.E de cette espèce PP$^{\cdot}$ confirme cette hypothèse puisqu'il possède une structure fine à six raies figure IV.4.c. L'électron célibataire est fortement couplé avec un seul noyau d'azote (a_N = 6,65 G) et plus faiblement avec un hydrogène, qui est probablement l'hydrogène en position 9 (a_H = 2,85 G). Ce radical lui aussi n'est pas parfaitement stable, sa disparition obéit à une cinétique du second ordre avec une constante de vitesse voisine de 1 $mole^{-1}$ s^{-1} l à 26°C, mais nous n'avons pas cherché à étudier son mode de disparition.

La courbe voltampérométrique tracée immédiatement après cette oxydation montre à présent trois vagues monoélectroniques ($E\frac{1}{2}$ = 0,09 ; 0,38 et 1,04 V figure IV.5.b, tandis que la voltamétrie cyclique effectuée à la vitesse de 2 V mn^{-1} sur les deux premières vagues met en évidence la rapidité et la réversibilité de ces deux transformations (ΔE_p voisin de 60 mV dans les deux cas, figure IV.6).

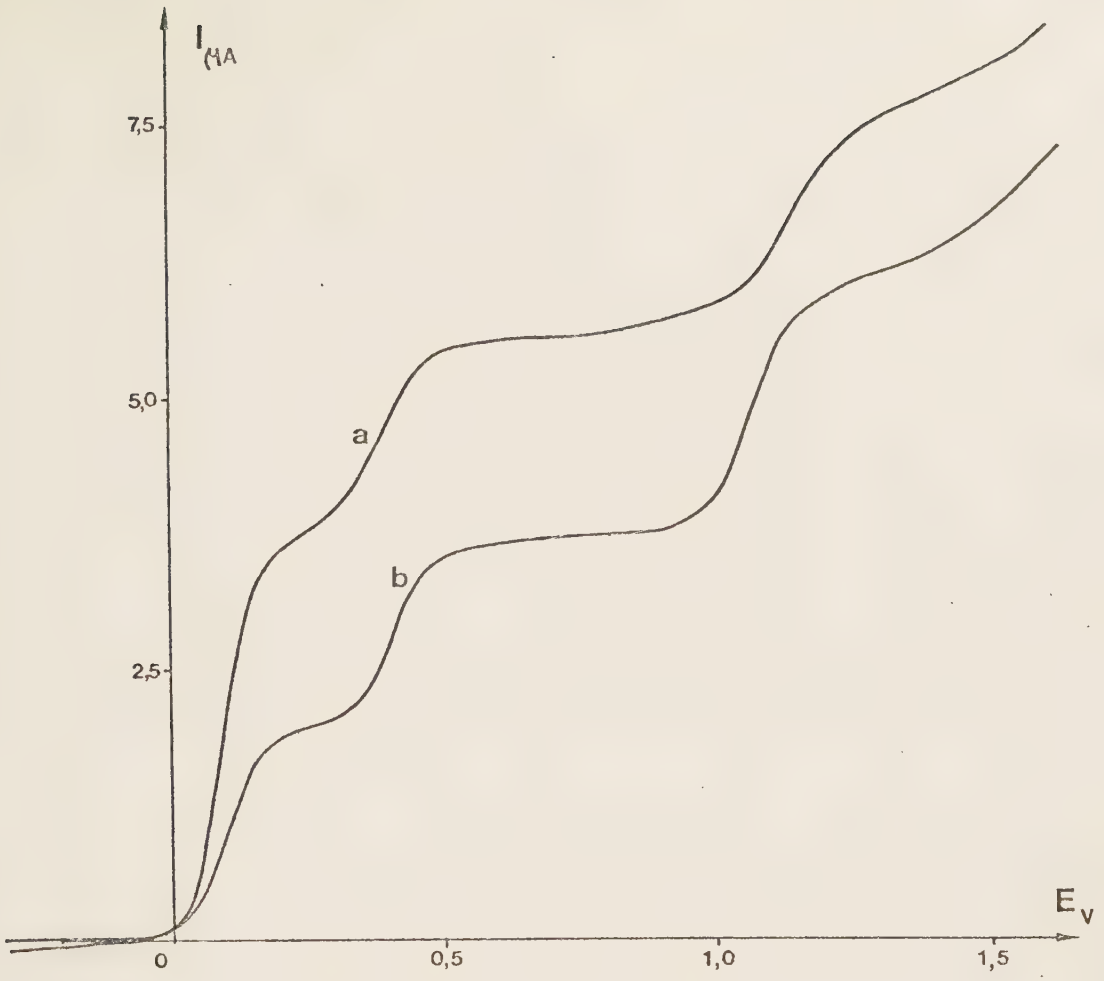


Figure IV.5 - a) Courbe voltampérométrique du biphénothiazinyle-1,10' tétratertiobutylé 5.10^{-4}M en milieu acétate 5.10^{-4}M.
b) Courbe voltampérométrique après oxydation à un faraday par mole.

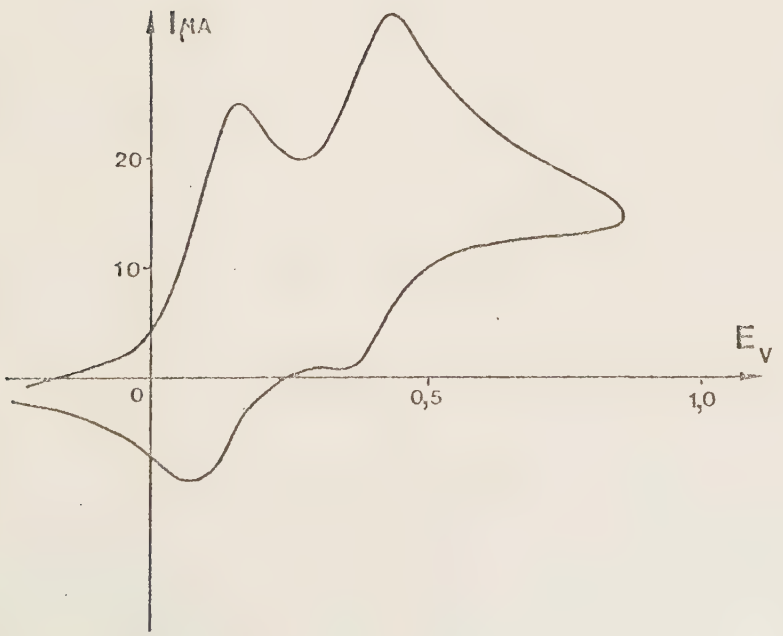
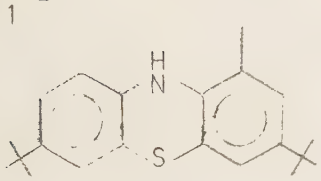


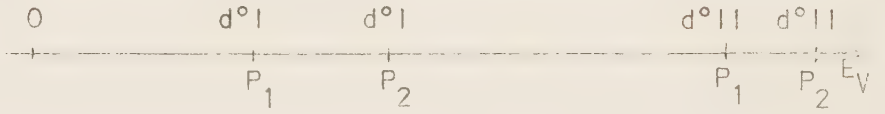
Figure IV.6 - Balayages de voltamétrie cyclique correspondant aux deux premières vagues de la figure IV.5 b). Vitesse de balayage 2V mn^{-1}.

Une coulométrie d'un faraday par mole sur le courant limite de cette nouvelle première vague donne naissance à l'espèce non paramagnétique PP^+, et le noyau cationique est mis en évidence par sa bande d'absorption caractéristique dans le visible (λ_{max} = 449 nm).

Il est impossible de réaliser la formation de l'espèce PP^+ sous sa forme triplet $P^{\cdot}P^{\cdot +}$. En effet en reprenant la notation vue plus haut, le potentiel du couple $P_1^{\cdot}/P_1^+$, égal à 0,09 V, est inférieur à celui du couple $P_1H/P_1H^{\cdot +}$ comme c'est le cas pour une simple phénothiazine non substituée sur l'atome d'azote (voir chapitre II). Ce potentiel est à fortiori inférieur à celui du couple $P_2/P_2^{\cdot +}$ qui est lui égal à 0,47 V. Donc en aucun cas il ne sera possible d'oxyder P_2 avant $P_1^{\cdot}$, et en milieu basique les deux étapes d'oxydation du noyau P_2 seront postérieures à celles du noyau P_1 contrairement au cas du milieu acide, ce qui peut se schématiser de la manière suivante :

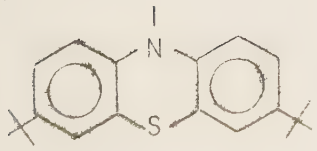
P_1 =





milieu acide

P_2 =



milieu basique

La détermination des potentiels de demi-vague des transformations $PPH/PPH^{\cdot +}$ et $PP^{\cdot}/PP^+$ permet de calculer la constante correspondant à l'équilibre de dismutation suivant :

$$PPH^{\cdot +} + PP^{\cdot} \overset{K_d}{\rightleftarrows} PPH + PP^+ \quad (K_d = 2{,}9.10^{-3})$$

Il reste à vérifier que l'on peut passer de l'espèce $PPH^{\cdot +}$ à $PP^{\cdot}$ et de $P^{\cdot +}PH^{\cdot +}$ à l'espèce PP^+ à l'aide d'une simple déprotonation. Effectivement en ajoutant le tampon acétate à une solution de $PPH^{\cdot +}$ on retrouve quantitativement le radical neutre $PP^{\cdot}$, de même, si on ajoute ce tampon à une solution de l'espèce $P^{\cdot +}PH^{\cdot +}$, on retrouve le cation PP^+.

La troisième étape d'oxydation en milieu basique reste identique à celle décrite en milieu acide et conduit encore au radical dication $P^{\cdot +}P^+$.

Cette transformation, qui met en jeu un simple échange électronique va permettre une nouvelle fois de donner une valeur approchée d'un potentiel standard et qui est ici celui du couple $PP^+/P^{\cdot+}P^+$ (E°_7 = 0,38 V). Ceci nous permet de définir une nouvelle constante d'équilibre qui est celle correspondante à la dismutation $2PP^+ \rightleftarrows PP^\cdot + P^{\cdot+}P^+$. Cette constante est égale à $4{,}6.10^4$, donc cette réaction est thermodynamiquement très défavorisée.

Nous pouvons également déterminer une autre constante de dismutation dont l'équilibre est le suivant :

$$PP^+ + P^{\cdot+}PH^{\cdot+} \overset{K_d}{\rightleftarrows} PPH^{\cdot+} + P^{\cdot+}P^+ \quad (K_d = 13{,}2)$$

Ici l'équilibre est peu favorisé contrairement à celui qui existe pour les espèces de degré +1 :

$$PPH^{\cdot+} + PP^\cdot \rightleftarrows PPH + PP^+,$$

par conséquent son influence sera moins importante.

La quatrième étape quand à elle reste identique à celle obtenue en milieu acide, cependant, le sulfoxyde cationique n'est dans ce cas certainement pas protoné.

Dans ce milieu basique fort que constitue le tampon acétate le mécanisme d'oxydation pour les trois premières étapes est probablement une compétition entre le mécanisme CEEE et le mécanisme ECEE, le processus est par ailleurs compliqué par les diverses dismutations.

En milieu neutre non tamponné l'oxydation des biphénothiazinyles est rendue complexe par la présence d'eau ; cette dernière joue à nouveau le rôle basique que l'on connaît et déplace les équilibres acido-basiques caractérisés par leur σ. Si σ_2 est peu affecté, ce qui se traduit par la possibilité d'obtenir encore comme en milieu acide un intermédiaire au degré d'oxydation : +1 défini : $PPH^{\cdot+}$, la valeur de σ_3 est complètement modifiée et l'intermédiaire de l'oxydation à deux électrons n'est pas unique. On observe en effet les espèces : $PPH^{\cdot+}$, PP^+, $P^{\cdot+}PH^{\cdot+}$ et $PP^{\cdot+}$ et il est bien certain que ce milieu favorise la dismutation :

$$PP^+ + P^{\cdot+}PH^{\cdot+} \rightleftarrows PPH^{\cdot+} + P^{\cdot+}P^+$$

Par contre l'oxydation à trois faradays $mole^{-1}$ donne quantitativement l'espèce $P^{\cdot+}P^+$.

Le cas de l'eau n'est qu'un cas particulier du phénomène général suivant : le mécanisme d'oxydation de ces composés, à mesure que la basicité du milieu augmente, aura de plus en plus tendance à emprunter les chemins passant par les espèces déprotonées.

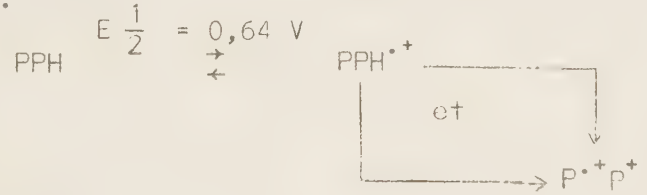
Et là encore on pourrait montrer que :

$$\sigma_1 << \sigma_2 << \sigma_3 << \sigma_4 << \sigma_5 \text{ pour un même milieu d'acido-basicité}$$

2 - Le tétrathiocyano-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10'.

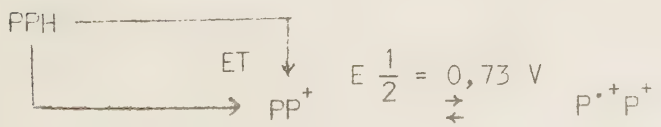
Il est bien certain que la stabilité des diverses espèces que nous avons décrites au paragraphe précédent dépend d'un certain nombre de facteurs, et dépend en particulier de la nature du substituant R. Le groupe thiocyano attracteur d'électron va défavoriser la stabilité des espèces protonées et les constantes σ seront pour un milieu d'acido-basicité donné inférieures à celles du composé tétratertiobutyle-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10'.

En milieu acide nous pouvons encore caractériser l'espèce $PPH^{\bullet+}$ mais nous obtenons ensuite $P^{\bullet+}P^{+}$ par une oxydation biélectronique couplée avec un échange d'un proton. Il est par contre impossible de mettre en évidence l'espèce $P^{\bullet+}PH^{\bullet+}$ trop acide. Nous n'avons certainement pas affaire dans ce cas à un processus EEEC pur, l'intervention du mécanisme concurrent EECE et la dismutation $PP^{+} + P^{\bullet+}PH^{\bullet+} \rightleftarrows PPH^{\bullet+} + P^{\bullet+}P^{+}$, favorise cette oxydation directe à deux électrons.



La courbe voltampérométrique est dans ce milieu constituée d'une première vague monoélectronique suivie d'une seconde biélectronique. La quatrième vague correspond, par un processus identique à celui décrit dans le paragraphe précédent, à l'obtention du sulfoxyde cationique.

En milieu neutre non tamponné nous avons le phénomène inverse : la première vague est biélectronique et conduit au cation PP^{+} ce dernier s'oxyde à l'aide d'un simple échange monoélectronique en radical dication $P^{\bullet+}P^{+}$. Dans ce milieu l'espèce $PPH^{\bullet+}$ ne peut être mise en évidence et le mécanisme d'oxydation peut être représenté ainsi :



En milieu basique fort (acétate) le radical neutre PP' est facilement caractérisable par spectrométrie d'absorption, cependant sa stabilité est faible et il évolue rapidement pour donner probablement à nouveau un composé de doublement.

Les caractéristiques spectrométriques de toutes ces espèces sont rassemblées dans le tableau IV.2.

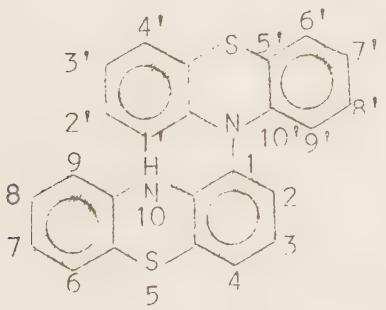
3 - Le biphénothiazinyle-1,10'.

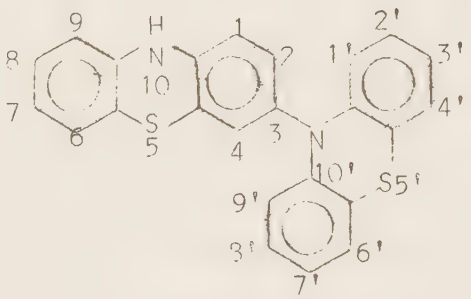
Il est bien évident que la non substitution en position 3 et 7 sur les cycles va défavoriser la stabilité du radical neutre PP' correspondant et par conséquent l'étude en milieu basique n'offre que peu d'intérêt. En effet la facilité de dimérisation de ce PP' est certainement comparable à celui du radical neutre P' de la phénothiazine.

Cependant l'étude en milieu acide permet de comparer dans les mêmes conditions l'oxydation du biphénothiazinyle-1,10' à celle de son isomère-3,10'.

Cette étude conduite en parallèle fait l'objet du paragraphe suivant.

III - ETUDE COMPARATIVE DU BIPHENOTHIAZINYLE-1,10' ET DU BIPHENOTHIAZINYLE-3,10'.





La simple observation des modèles moléculaires montre que la conjugaison possible pour le biphénothiazinyle-3,10' est impossible dans le cas de son isomère-1,10', 1 : l'encombrement stérique dû à l'hydrogène en position 1' rend en effet pratiquement impossible la planéité de la molécule. La comparaison de leurs propriétés électrochimiques va mettre en évidence l'effet que peut produire cette conjugaiosn des deux sites électroactifs.

En milieu $HClO_4$ 5.10^{-3}M nous avons pour ces deux isomères en concentration 5.10^{-4}M dans l'acétonitrile quatre vagues anodiques monoélectroniques (voir pour le composé 2 la fig. IV.7, courbe a) mais nous nous limiterons dans un premier temps à l'étude des deux premières. La première vague montre que

Tableau IV.2

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES PRODUITS D'OXYDATION DES BIPHENOTHIAZINYLES-1,10'

Biphénothiazinyles-1,10'	Espèces	λ_{max} nm (log ε)	g	a_H en G	$a_{H_{NH}}$ en $\overline{G}$	Autres a_H en G
R=-tBu	$PPH^{\cdot+}$	547(4,15)	2,0050	(a)	(a)	
	$P^{\cdot+}PH^{\cdot+}$	550(4,45)	2,0051	(a)	(a)	
	$P^{\cdot+}P^{+}$	449(4,57), 553(4,20)	2,0051	6,4		
	$PP^{\cdot}$	385(4,15), 432(3,75)	2,0046	6,65		$a_{H_9} = 2,850$
	PP^{+}	449(4,41)				
R=-SCN	$PPH^{\cdot+}$	604(3,96), 490(3,81)	2,0053	∿ 6,0	∿ 6,0	
	$P^{\cdot+}P^{+}$	508(4,61), 600(4,04)	2,0053	6,25		$a_{H_{6',4'}} = a_{H_{8',2'}} = 0,95$
	$PP^{\cdot}$	457, 400		6,70		
	PP^{+}	503(4,59)				

(a) La structure complexe de ces spectres n'a pas permis d'attribuer une valeur à ces constantes.

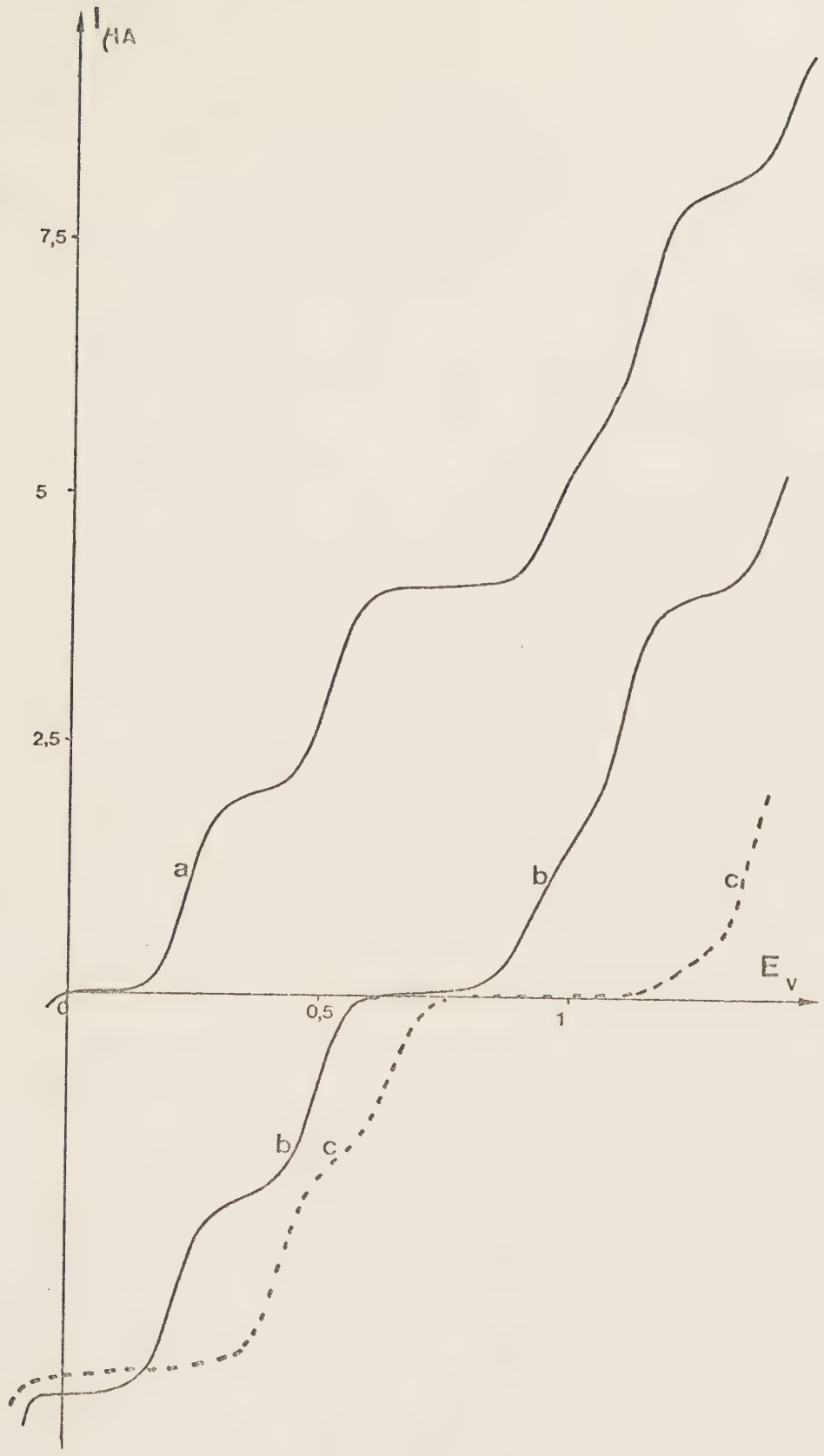


Figure IV.7 - Courbes voltampérométriques du biphénothiazinyle-3,10' 5.10^{-4}M.
a) milieu acide 5.10^{-3}M
b) après oxydation à deux faradays par mole
c) après oxydation à quatre faradays par mole.

le dimère 2 ($E\frac{1}{2}$ = 0,21 V) est plus oxydable que la phénothiazine ($E\frac{1}{2}$ = 0,27 V) tandis que le dimère biphénothiazinyle-1,10' ($E\frac{1}{2}$ = 0,41 V) l'est moins*. Dans les deux cas la coulométrie sur cette première vague est d'un faraday par mole et l'on obtient l'espèce $PPH^{\cdot+}$. Celle issue de 1 possède un spectre d'absorption (λ_{max} nm(log ε) = 518 (3,98), 445 (3,62)) très voisin de celui du radical cation $PH^{\cdot+}$ de la phénothiazine elle-même (13). La similitude de ces deux spectres est d'ailleurs encore plus étroite que dans le cas des dérivés tertiobutylés. Quand à l'espèce $PPH^{\cdot+}$ issue du dimère 2, elle possède un spectre anormal : (λ_{max} (log ε) = 247(4,57) 303 (4,43) 390(3,78) 630(3,90) 875(4,04) qui traduit déjà la conjugaison existant entre les deux noyaux phénothiaziniques. Ce spectre confère à ce radical cation une couleur qui contribue à la coloration verte des produits formés lors de l'oxydation de la phénothiazine en milieu neutre (13). Cependant cette transformation est simple puisqu'elle présente un certain nombre de points isobestiques, figure IV.8.a,en spectrométrie d'absorption électronique.

De même les oxydations correspondant aux secondes vagues anodiques ne conduisent pas aux mêmes espèces. Dans le cas du dimère 1 ($E\frac{1}{2}$ = 0,58 V), l'évolution du spectre d'absorption montre qu'il se forme le biradical $P^{\cdot+}PH^{\cdot+}$ comme dans le cas de l'analogue tertiobutylé (λ_{max} nm (log ε) = 435(3,87), 518(4,24)). En revanche le dimère 2 ($E\frac{1}{2}$ = 0,49 V) donne naissance à l'espèce déprotonée correspondante qui n'est pas paramagnétique et qui s'écrit PP^{+}. Là encore il faut noter que la transformation est simple puisqu'il existe des points isobestiques en spectrométrie comme le montre la figure IV.8.b. Il s'agit du constituant principal du "produit vert" observé par BILLON (13) puis récemment étudié par TSUJINO (14) et HANSON et NORMAN (2) et dont le degré d'oxydation se trouve ainsi confirmé. Le spectre d'absorption est différent de celui de l'espèce $P^{\cdot+}PH^{\cdot+}$ obtenue par oxydation sulfurique et ceci est bien en accord avec le fait qu'une déprotonation accompagne le deuxième transfert monoélectronique comme le montre la variation de son potentiel de demi-vague avec la concentration du milieu en acide, le mécanisme d'oxydation restant par ailleurs identique. En milieu neutre non tamponné il n'est plus possible de mettre en évidence l'intermédiaire $PPH^{\cdot+}$, et nous obtenons directement PP^{+}, ce qui se traduit par l'obtention d'une vague voltampérométrique biélectronique classique avec intervention de la dismutation suivante :

$$PP^{\cdot} + PPH^{\cdot+} \rightleftarrows PPH + PP^{+}$$

---

*Cette facile oxydation de 2 explique que l'oxydation de la phénothiazine dans le milieu neutre non tamponné dans lequel ce dimère peut se former, s'accompagne toujours de la formation des produits d'oxydation de ce dernier et en particulier du "produit vert".

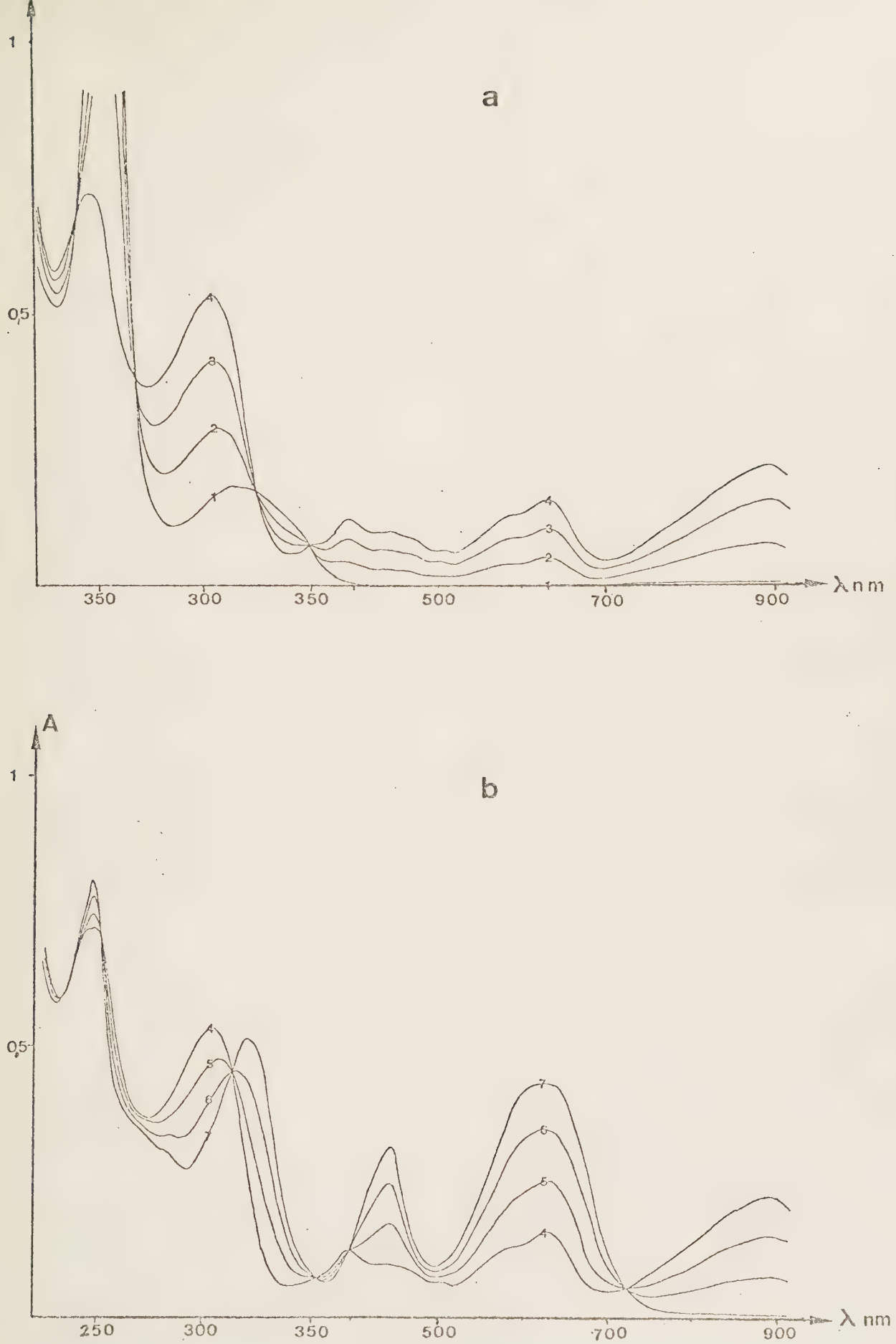


Figure IV.8 - Modification du spectre d'absorption du biphénothiazinyle-3,10' en cours d'électrolyse (z est la fraction de faraday usitée).
a) transformation $PPH^{-} \overset{-e^{-}}{\rightarrow} PPH^{\cdot +}$
1) z = 0, 2) z = 1/3, 3) z = 2/3, 4) z = 1
b) transformation $PPH^{\cdot +} \overset{-e^{-}}{\rightarrow} PP^{+} + H^{+}$
4) z = 1, 5) z = 4/3, 6) z = 5/3, 7) z = 2.

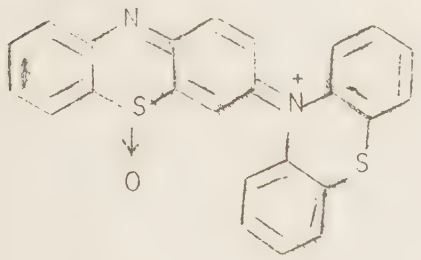
La conjugaison a pour effet de rendre très favorable la déprotonation des espèces et d'ailleurs nous avons déjà vu que le cation conjugué PP^+ protoné n'existe que dans des milieux particulièrement acides tels que celui que constitue l'acide sulfurique à 98 % (14). Ainsi l'espèce $PPH^{\cdot+}$ n'échappe pas à cette propriété et il est bien évident que la formation de $PP^{\cdot}$ est aisé. Cependant la stabilité de ce radical n'est pas importante et une oxydation en milieu acétate montre que le résultat de cette oxydation est encore complexe et qu'il se forme entre autre un "produit bleu" (λ_{max} = 665 nm) qui est probablement une forme oxydée d'un tétramère. Si l'on ajoute une base insoluble (K_2CO_3) à une solution de PP^+ en milieu neutre non tamponné dans l'acétonitrile, la courbe voltampérométrique alors obtenue en réduction est semblable à celle que l'on caractérise pour un simple cation phénothiazinium et met en évidence deux étapes monoélectroniques ($E\frac{1}{2}$ = -0,16 V et -0,85 V environ). Si l'on attribue au couple $PP^{\cdot}/PP^+$ comme potentiel normal la valeur -0,16 V, la constante de l'équilibre de dismutation vue précédemment vaut environ 10^6 dans ces conditions. Cette valeur importante explique qu'en milieu neutre non tamponné, la basicité est suffisante pour favoriser cette dismutation.

L'étude des troisième et quatrième vagues va montrer une nouvelle fois la perturbation qu'apporte la conjugaison des cycles sur le mécanisme d'oxydation. Pour le dimère 2 il existe encore comme dans le cas du tétratertiobutyl-3,3',7,7' biphénothiazinyle-3,10' l'espèce $P^{\cdot+}P^+$ (λ_{max} nm (log ε) = 426(4,08) 519(4,17)) et le sulfoxyde cationique PP^+ (λ_{max} nm (log ε) = 519(4,15))

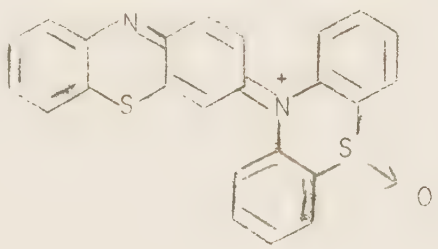
La vague d'oxydation du couple $P^{\cdot+}PH^{\cdot+}/P^{\cdot+}P^+$ est cependant moins bien formée que pour le composé R =-tBu. En effet la constante acido-basique σ_3 du couple $P^{\cdot+}PH^{\cdot+}/PP^+$ est une nouvelle fois fonction du substituant, l'hydrogène stabilise moins les espèces acides que le groupe tertiobutyle mais plus tout de même que ne le fait le groupe thiocyano.

Quant au composé 2 si l'on réalise une électrolyse au potentiel contrôlé de 1,00 V en milieu neutre non tamponné et que l'on stoppe celle-ci après le passage d'un faraday $mole^{-1}$, on s'aperçoit que la moitié seulement de PP^+ est oxydée. En réduction outre la vague de la moitié de PP^+ non consommé, il apparaît une nouvelle vague de même intensité correspondant à un composé plus facilement réductible que PP^+. L'oxydation est ensuite terminée à 1,20 V sur le palier limite de la 4ème vague et après une coulométrie totale de 2F $mole^{-1}$ l'espèce PP^+ a totalement disparu tandis qu'en réduction nous avons une nouvelle vague biélectronique ($E\frac{1}{2}$ = 0,39 V).

Cette espèce tétramonooxydée possède encore la structure conjuguée qui était celle de PP^+ puisque son spectre d'absorption visible est peu modifié par rapport à ce dernier (λ_{max} = 630, 585, 462 nm) et la transformation est simple puisqu'il existe une nouvelle fois une série de points isobestiques (350, 375, 450, 495, 528, 647 nm). Par un mécanisme que l'on peut supposer analogue à celui décrit par divers auteurs (15) (16) (17) à propos de l'oxydation de la phénoxsélénine et du thianthrène nous avons formation d'un sulfoxyde, la structure quinonique étant par ailleurs conservée. Il n'est pas possible dans le cas présent de mettre en évidence les intermédiaires très réactifs vis-à-vis de l'eau résiduelle. Il existe en fait deux possibilités de structure pour ce sulfoxyde (formules 3 et 4) et nous ne pouvons trancher à l'aide de simples considérations de réactivité et de stabilité d'intermédiaires.

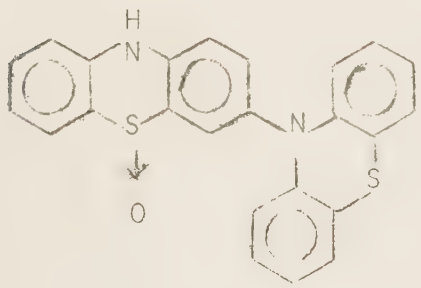


formule 3

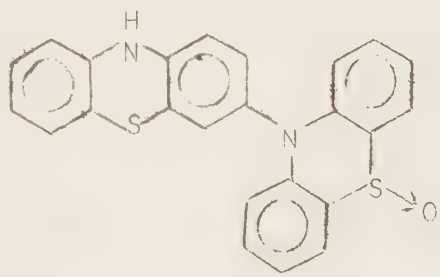


formule 4

Cependant il est bien évident que l'on ne peut avoir un mélange de ces isomères puisque la coulométrie est exactement de 2 F $mole^{-1}$. Ce sulfoxyde cationique conjugué, par réduction au potentiel de 0,10 V, donne après un échange biélectronique et protonation le sulfoxyde (formule 5 ou 6)



formule 5



formule 6

Le spectre d'absorption ultraviolet, obtenu après cette réduction est en parfait accord avec ceux décrits par TSUJINO pour ces composés (18) mais la trop grande similitude des spectres des sulfoxydes 5 et 6 ne permet pas de trancher entre ces deux formules.

La plus grande facilité de réduction que présente la structure quinonique du cation lorsque l'un des atomes de soufre est porteur d'un oxygène est encore plus évidente en milieu acide. Dans ce milieu on peut à nouveau former le cation PP^+ (figure IV.7, courbe b) puis le cation sulfoxyde mais sa réduction est ici scindée en deux étapes distinctes puisque la courbe voltampérométrique possède dans ces conditions deux vagues cathodiques monoélectroniques ($E\frac{1}{2}$ = 0,41 V et 0,62 V, figure IV.7, courbe c. Cependant il n'est pas possible de caractériser de façon nette l'intermédiaire, car dans ce milieu acide la réduction du sulfoxyde en phénothiazine est facilitée et par conséquent elle concurrence la réduction du noyau cationique conjugué.

IV - CONCLUSION.

La préparation des biphénothiazinyles par oxydation anodique dans l'acétonitrile possède des rendements comparables à ceux obtenus par voie chimique. Cependant le grand intérêt de l'électrochimie réside dans sa capacité de distinguer très simplement deux isomères de position possédant des degrés de conjugaison différents et de contribuer ainsi à l'attribution de diverses structures possibles. Il serait intéressant de poursuivre l'étude de la dimérisation des radicaux phénothiazinyles en fonction de la nature et de la position des substituants afin de préciser cette réactivité radicalaire qui demeure malgré tout mal connue.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - SOLVANT.

L'acétonitrile TOUZART et MATIGNON de qualité technique est purifié par deux distillations successives. Une première distillation est réalisée en présence d'acide sulfurique (5 ml H_2SO_4 concentré pour 5 l de solvant), les têtes sont éliminées lentement. Puis le corps, environ 3,5 l,est récupéré par distillation rapide. La seconde a lieu sur CaH_2 pulvérisé avec un débit lent de manière à obtenir un solvant de bonne qualité en spectrométrie d'absorption ultraviolette (absorbance nulle jusqu'à 210 nm) après le rejet de 800 ml de têtes. Ce solvant est alors stocké sur tamis moléculaire Linde 4 Å . L'électrolyte Et_4NClO_4 est introduit directement dans la cellule d'électrolyse. En effet, si une solution Et_4NClO_4 10^{-1} M est laissée au contact des tamis moléculaires, il se produit un échange partiel entre les ions Et_4N^+ et les cations alcalins des tamis. Ces derniers peuvent alors lorsque l'on travaille en milieu basique précipiter l'acétate sous forme de sel.

La pureté du solvant est contrôlée par spectrophotométrie et par le tracé du domaine d'électroactivité.

Le dosage de l'eau dans l'acétonitrile est réalisé selon la méthode de Karl FISCHER suivant le mode opératoire de BIZOT (1).

II - CELLULES ET ELECTRODES.

La cellule d'électrolyse est une cellule TACUSSEL type RM-04, balayée en permanence par un courant d'argon ou d'azote préalablement saturé en solvant. Les cellules adaptées aux spectromètres sont les suivantes : d'une part, une cellule pour R. P. E. déjà décrite par ailleurs (2), d'autre part pour l'enregistrement des spectres d'absorption nous avons utilisé une cellule à circulation BECKMAN modifiée de façon à recevoir dans sa partie supérieure un corps d'électrolyse semblable à celui utilisé en R. P. E.

La réalisation matérielle des électrodes a été décrite par BILLON (3) ainsi que l'électrode de comparaison Ag/Ag^+ 10^{-2} M dans l'acétonitrile obtenue par dissolution anodique d'un fil d'argent.

L'électrode indicatrice est une électrode tournante à disque de platine poli dont le diamètre est de 1 mm, sa surface étant régénérée par polissage sur papier métallographique Carbinet 600, Buchler Ltd, Evanston, Illinois USA. Afin de

supprimer certaines perturbations dues à la convection, l'électrode stationnaire utilisée pour la voltamétrie cyclique est une électrode de platine poli BECKMAN de plus grande surface (5 mm de diamètre).

III - APPAREILLAGE.

Le tracé des courbes intensité-potentiel est obtenu à l'aide d'un montage potentiostatique classique à trois électrodes (4) comprenant essentiellement des éléments TACUSSEL.

- Potentiostat PRT 500 L (muni d'un moteur synchrone entraînant le balayage du potentiel à 250 mV mn^{-1} pour les courbes à l'électrode tournante).
- millivoltmètre type SG EL.
- générateur de signaux type GSTP.
- enregistreur SEFRAM XY Luxytrace

Les électrolyses à potentiel contrôlé sont effectuées à l'aide d'une plaque ou d'une grille de platine de grande surface, d'un potentiostat TACUSSEL, ASA 100 et d'un intégrateur de courant IG3.

Les spectromètres utilisés sont les appareils suivants :

- absorption électronique : BECKMAN DK2A.
- infra-rouge : PERKIN-ELMER type 337.
- R. P. E. : VARIAN type E4.
- les spectres de masse ont été réalisés sur spectromètre MS9 A. E. I. dans le laboratoire du service général d'analyse du C. E. N. G. par Monsieur J. ULRICH ; qu'il me soit permis ici de le remercier.
- la reconstruction des spectres R. P. E. théoriques ainsi que les tracés de certaines courbes du chapitre III ont été effectués sur calculateur H. P. 9820 équipé d'une table traçante.

IV - ELECTROLYTES ET REACTIFS.

1/ - Electrolytes :

- perchlorate de tétraéthyl ammonium EASTMAN KODAK. Les traces d'halogénures, en concentration très variable suivant les lots, sont éliminées par des lavages à l'eau glacée. L'électrolyte est séché et stocké sous vide en présence de P_2O_5 et KOH.
- perchlorate de lithium (utilisé dans les compartiments latéraux des électrodes auxiliaires en cours d'électrolyse afin de précipiter les bases formées) - produit anhydre G. Frederich SMITH chemical Co, séché sous vide 24 h à 140°.

- tétrafluoroborate de tétraéthylammonium : préparé par neutralisation d'une solution aqueuse de Et_4NOH par l'acide HBF_4 à 34 % puis évaporation de l'eau à l'aide d'éthanol. La recristallisation s'effectue dans l'éthanol et le produit est séché sous vide.

2/ - Réactifs divers :

- tampon acétate de tétra n-butyl ammonium, acide acétique : préparé selon ANSON (5) et recristallisé dans le benzène puis séché sous vide. P_F = 116° C.
- lutidine-2,6 FLUKA purum) distillées sous courant d'azote
- collidine-2,4,6 FLUKA puriss) à pression ordinaire sur BaO
- chloro-3 pyridine FLUKA purum) pulvérisé et conservées sur
- chloro-2 pyridine FLUKA purum) tamis moléculaire
- phényl-4 pyridine ALDRICH)
- chloro-2 nitro-3 pyridine ALDRICH) recristallisées dans
- cyano-4 pyridine FLUKA purum) l'éthanol
- acide perchlorique à 70 % : produit MERCK pour analyse.
- acide acétique MERCK pour analyse.
- acide sulfurique concentré à 99 % U. C. B.
- chlorure d'aluminium FLUKA puriss.
- KSCN et Me_4NOCN nous ont été fournis par G. PIERRE.

V - PRODUITS ETUDIES.

La majorité des produits étudiés au cours de ce travail ne sont pas disponibles dans le commerce. Dans le cas où leur synthèse est décrite dans la littérature, certaines modifications ont, parfois, été apportées au mode opératoire cité en référence.

1/ - Les phénothiazines :

- phénothiazine : produit TOUZART et MATIGNON recristallisé dans le benzène, P_F = 185°.
- diméthyl-3,7 phénothiazine préparée selon la méthode de KEHRMAN (6) par chauffage de la diméthyl-4,4' diphénylamine (produit technique B. D. H., sublimé puis recristallisé dans le benzène) avec du soufre en présence d'un cristal d'iode à 220° C. Après extraction au benzène, le produit de réaction est chromatographié sur silice, avec le mélange éther de pétrole, benzène (1 : 1) comme éluant. La dernière fraction contient la diméthyl-3,7 phénothiazine qui est recristallisée dans le mélange éthanol-benzène, P_F = 228° C.

- diméthoxy-3,7 phénothiazine :

elle est obtenue par le même type de réaction que la DMePH suivant la référence (7) à partir de la di p-anisylamine (produit technique DU PONT DE NEMOURS, chromatographié sur silice et élué au benzène, puis recristallisé dans le benzène), P_F = 196° C.

- ditertiobutyl-3,7 phénothiazine :

on chauffe à reflux dans l'isooctane (50 ml) pendant 10 heures, 10 g de phénothiazine, 13,4 g de $AlCl_3$, 20 cc de tBuCl. Dans le mélange réactionnel est alors introduit de l'eau et de la glace pilée. On ajoute ensuite du benzène afin d'extraire la phase organique, tandis que du carbonate est ajouté à la phase aqueuse pour précipiter l'hydroxyde d'aluminium. La phase organique est alors chromatographiée sur silice et éluée à l'aide du mélange éther de pétrole, benzène, 3 : 1.

En tête sont recueillies des huiles incristallisables, puis ensuite 4 g de ditertiobutyl-3,7 phénothiazine, puis le dérivé monosubstitué (250mg environ). La DtBuPH est recristallisée dans l'éthanol, le point de fusion P_F = 210° est en accord avec celui donné par (8) qui ont synthétisé ce produit par une autre méthode.

- dibenzo (c,h) phénothiazine :

elle est préparée selon (9) à partir de la di β dinapthylamine (produit SCHUCHARDT). Nous remercions le Dr. ZANDER pour l'envoi d'un échantillon de DBPH.

- dinitro-3,7 phénothiazine :

préparée selon BODEA et RAILEANU (10).

- la dithiocyano-3,7 phénothiazine nous a été aimablement fournie par G. PIERRE que nous remercions très vivement.

2/ - Préparation des biphénothiazinyles :

La méthode générale est la suivante :

Dans une cellule contenant 40 ml d'acétonitrile Et_4NBF_4 10^{-1} M (on utilise cet électrolyte pour des raisons de sécurité. Nous avons cependant vérifié que la faible basicité de l'ion BF_4^- ne perturbait pas le résultat de l'électrolyse) (11), on dissoud la phénothiazine correspondante, puis l'on oxyde en milieu neutre au potentiel du palier limite de la vague correspondant au couple $PH/PH^{\cdot +}$. L'électrolyse terminée on ajoute une quantité 1,5 fois la stoechiométrie de tampon $AcO^-/AcOH$ et on laisse réagir plusieurs heures en maintenant l'agitation et le barbotage d'azote. La solution est ensuite évaporée à sec puis reprise par le benzène, l'électrolyte insoluble est filtré. La phase benzénique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur $CaCl_2$, puis évaporée. Les produits sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice.

- pour la phénothiazine, l'élution par le mélange benzène, éther de pétrole, 1 : 1 donne 4 % de biphénothiazinyle-1,10' (P_F = 156° en accord avec la référence (12), recristallisé dans le mélange benzène, éthanol), 3 % d'un trimère (spectre de masse M = 593), puis 18 % de phénothiazine, puis 45 % de biphénothiazinyle-3,10' : P_F = 198° (12) recristallisé dans le mélange éthanol, benzène et finalement un produit très facilement oxydable qui en spectrométrie de masse correspond également à un trimère m/e = 593.

Cette chromatographie doit être conduite en absence totale de lumière, tandis que l'éther de pétrole utilisé doit être débarrassé des fractions lourdes par distillation, afin de posséder un solvant à bas point d'ébullition. Ces produits sont en effet très sensibles à la lumière ainsi qu'à la chaleur.

- pour la ditertiobutyl-3,7 phénothiazine l'élution à l'aide du mélange benzène, éther de pétrole 1 : 1 donne 75 à 80 % de tétratertiobutyl-3,3',7,7' biphénothiazinyle-1,10' qui après recristallisation dans le mélange éthanol,benzène possède un point de fusion P_F = 215°, spectre de masse M = 620.

analyse centésimale :

	C	H	N	S
Th :	77,38	7,79	4,51	10,31
obs. :	77,62	7,53	4,34	10,31

IR (cm^{-1}) : 3350, 2960, 1600, 1490, 1410, 1380,1270, 870, 810,

RMN : C_6D_6 τ (ppm) : 2 massifs aromatiques à 6,5 et 7,2
3 groupes tertiobutyles + 1 groupe tertiobutyle à 1,5.

- pour la dithiocyano-3,7 phénothiazine, l'élution au chloroforme laisse 80 % de tétrathiocyano-3,3',7,7' biphénothiazinyle 1-10' que l'on recristallise dans le mélange DMF-chloroforme, P_F = 232° C

Spectre de masse : 624

IR : 3310, 2140, 1580, 1540, 1460, 1380, 1300, 870, 810, 800

3/ - Préparation des radicaux libres de DBPH :

a/ DBP$^{\bullet}$:

Dans une cellule contenant 40 ml d'acétonitrile Et_4NBF_4 10^{-1} M, on dissoud 120mg de DBPH. L'oxydation au potentiel de - 0,15 V est réalisée en présence de deux équivalents de tampon acétate, soit 300 mg. La solution prend, en début d'électrolyse, la couleur attendue du radical neutre, puis il commence à se

former un précipité noir-vert qui s'intensifie au fur et à mesure que l'électrolyse s'effectue. L'oxydation est arrêtée après le passage de 38,5 coulomb. Le précipité obtenu est alors filtré, puis lavé abondamment à l'acétonitrile, au benzène et à l'eau, puis il est séché. Le point de fusion obtenu est en parfait accord avec celui donné par ZANDER et coll. (13). Le rendement de l'oxydation est quantitatif.

b/ $DBPH^{\cdot +}$:

L'électrolyse d'une même quantité de DBPH que précédemment est réalisée en milieu neutre non tamponné au potentiel de + 0,40 V. De la solution verte précipite rapidement un produit bleu très foncé. L'électrolyse est arrêtée après passage de 37,5 Cb et le précipité est alors filtré, puis lavé abondamment comme précédemment, mais avec de l'eau contenant de l'acide tétrafluoroborique. Nous obtenons 90 % d'un produit bleu très foncé de point de fusion égal à 256° C qui est $DBPH^{\cdot +}BF_4^-$ et nous avons vu dans le chapitre II comment ce radical a été caractérisé.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE I

(1) - J.-P. BILLON, Thèse, Paris (1962).

(2) - H. J. SHINE et E. E. MACH, J. Org. Chem., 30, 2130 (1965).

(3) - B. C. GILBERT, P. HANSON, R.O.C. NORMAN et B.T. SUTCLIFFE, Chem. Comm., 161 (1966).

(4) - Y. TSUJINO, Tetrahedron Letters, 2545 (1968).

(5) - Y. TSUJINO, Tetrahedron Letters, 4111 (1968).

(6) - Y. TSUJINO, Tetrahedron Letters, 763 (1969).

(7) - H. MUSSO, Chem. Ber., 92, 2862 (1959) et 2873 (1959).

(8) - D. J. CAVANAUGH, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2507, (1959).

(9) - C. JACKSON et N. K. D. PATEL, Tetrahedron Letters, 2255 (1967).

(10) - R. FOSTER et P. HANSON, Biochim. Biophys. Acta, 112, 482 (1966).

(11) - P. HANSON et R.O.C. NORMAN, J. Chem. Soc., Perkin I, 264 (1973).

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE II

(1) - H. DELHOMME, Thèse, Université de Grenoble (1972).

(2) - J.-P. BILLON, Thèse, Paris (1962).

(3) - V.G. LEVICH, Acta Physiochimica U.S.S.R., 17, 257 (1942).

(4) - H. MATSUDA et Y. AYABE, Z. Elecktrochem., 59, 494 (1955).

(5) - S. M. KAVUN et A. L. BUCHACHENKO, Russian J. Phys. Chem., 42, 427 (1968).

(6) - J. BRANDT, G. FAUTH, W. H. FRANKE et M. ZANDER, Chem. Ber., 105, 1142 (1972).

(7) - A. A. MEDZHIKOV, E. G. ROZANTSEV et M. B. NEIMAN, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., 168, 486 (1966).

(8) - Y. MATSUNAGA et Y. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 719 (1973).

(9) - L. RAND et C. M. SHEARER, Symposium Durham, Oct. 1968 p. 289.

(10) - J. DANEKE, V. JAHNKE, B. PANKOW et H. W. WANZLICK, Tetrahedron Letters, 1271 (1970).

(11) - J. DANEKE, H. W. WANZLICK, Ann. Chem., 740, 52 (1970).

(12) - H. J. SHINE, J. J. SILBER, R. J. BUSSEY et T. OKUYAMA, J. Org. Chem., 37, 2691 (1972).

(13) - G. CAUQUIS et M. GENIES, C.R. Acad. Sci. Paris, 265, 1340 (1967).

(14) - G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DEBOER et W. Y. AALBERSBERG, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 73, 355 (1954).

(15) - R. DIETZ et M. E. PEOVER, Trans. Faraday Soc., 62, 3535 (1966).

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE III

(1) - K. HOLUB, J. Electroanal. Chem., 30, 71 (1971).

(2) - R. BONNATERRE et G. CAUQUIS, J. Electroanal. Chem., 31, App. 15 (1971).

(3) - M. MASTRAGOSTINO, L. NADJO et J.-M. SAVEANT, Electrochim. Acta, 13, 721 (1968).

(4) - L. S. MARCOUX, J. Amer. Chem. Soc., 93, 537 (1971).

(5) - V. D. PARKER, J. Electroanal. Chem., 36, App. 8 (1972).

(6) - J.-M. SAVEANT, C. P. ANDRIEUX et L. NADJO, J. Electroanal. Chem., 41, 137 (1973).

(7) - J. JACQ, J. Electroanal. Chem., 29, 149 (1971).

(8) - H. J. SHINE, J. J. SILBER, R. J. BUSSEY et OKUYAMA, J. Org. Chem., 37, 2691 (1972).

(9) - H. C. BROWN, S. JOHNSON et H. PODALL, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5566 (1954).

(10) - H. C. BROWN, et X. R. MIHM, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1723 (1955).

(11) - H.C. BROWN et D. H. MC DANIEL, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3752 et 3756 (1955).

(12) - I. M. KOLTHOFF, Anal. Chem., 39, 1627 (1969).

(13) - L. RAND et C. M. SHEARER, Symposium Durham, Oct. 1968 p. 289.

(14) - J. F. COETZEE et G. R. PADMANABHAN, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5005 (1965).

(15) - J. COGNARD, Thèse de doctorat d'Etat, Université de Grenoble, 1971, Chapitre V.

(16) - J.-L. CROS, Thèse de doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1969).

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE IV

(1) - Y. TSUJINO, Tetrahedron Letters, 4111 (1968).

(2) - P. HANSON et R.O.C. NORMAN, J. Chem. Soc. Perkin I , 264 (1973).

(3) - B. C. GILBERT, P. HANSON, R.O.C. NORMAN et B. T. SUTCLIFFE, Chem. Comm., 161, (1966).

(4) - J. JACKSON et N.K.D. PATEL, Tetrahedron Letters, 2255 (1967).

(5) - K. C. BASS et P. NABABSING, Advances in Free Radical Chemistry, G. H. WILLIAMS Ed., Logos Press, London, 1972, vol. 4, p. 9.

(6) - Voir par exemple à propos des phénols et des anilines diversement substituées K. RANDERATH, Chromatographie sur couches minces, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 21.

(7) - T. CONSTANTINESCU et S. ENACHE, Farmacia 19, 731 (1971).

(8) - Voir par exemple A.R. FORRESTER, J. M. HAY et R. H. THOMSON, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, Londres, 1968, p. 111.

(9) - J. BRANDT, G. FAUTH, W. H. FRANKE et M. ZANDER, Chem. Ber., 105, 1142 (1972).

(10) - Y. U. KARGIN, O. MANOUSEK et P. ZUMAN, J. Electroanal. Chem., 12, 443 (1966).

(11) - A.J. BARD et J. PHELPS, J. Electroanal. Chem., 25, App. 2 (1970).

(12) - P.T. KISSINGER, P.T. HOLT et C. N. REILLEY, J. Electroanal. Chem., 33, 1 (1971).

(13) - J.-P. BILLON, Thèse, Paris (1962).

(14) - Y. TSUJINO, Tetrahedron Letters, 2545 (1968).

(15) - G. CAUQUIS et M. MAUREY-MEY, Bull. Soc. Chim., 291 (1973).

(16) - Y. MURATA et H. J. SHINE, J. Org. Chem., 34, 3368 (1969).

(17) - V. D. PARKER et L. EBERSON, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7488 (1970).

(18) - Y. TSUJINO, Nippon Kagaku Zasshi, 91, 1080 (1970).

BIBLIOGRAPHIE - PARTIE EXPERIMENTALE

(1) - J. BIZOT, Bull. Soc. Chim., 151 (1967).

(2) - G. BRIERE, B. ROSE, G. CAUQUIS et D. SERVE, J. Chim. Phys., 66, 44 (1969).

(3) - J.-P. BILLON, J. Electroanal. Chem., 1, 486 (1960).

(4) - G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TREMILLON, "Les réactions électrochimiques", Masson, Paris (1959).

(5) - C. D. RUSSEL et F. C. ANSON, Anal. Chem., 33, 1282 (1961).

(6) - F. KEHRMANN, Ber. dtsch. Chem. Ges., 39, 916 (1906).

(7) - J. CYMERMAN-CRAIG, W. P. ROGERS et G. P. WARWICK, Aust. J. Chem. 8, 252, (1955).

(8) - J. S. ELLIOT, E. D. EDWARDS et A. D. BRAZIER, Brevet Anglais n° 889.341, C.A. 57, 3448 c (1962).

(9) - A. BOLLERT, Ber. dstch. Chem. Ges., 19, 2240 (1886).

(10) - C. BODEA et M. RĂILEANU, Studii Cercetari Chim. (Cluj) 8, 303 (1957). C.A. 54, 22657g (1960).

(11) - N. S. MOE, Act. Chem. Scand., 19, 1023 (1965).

(12) - Y. TSUJINO, Tetr. Letters, 38, 4111 (1968).

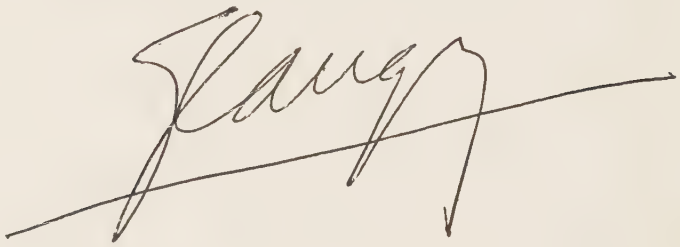
(13) - J. BRANDT, G. FAUTH, W. H. FRANKE et M. ZANDER, Chem. Ber., 105, 1142 (1972).

Dernière page d'une thèse

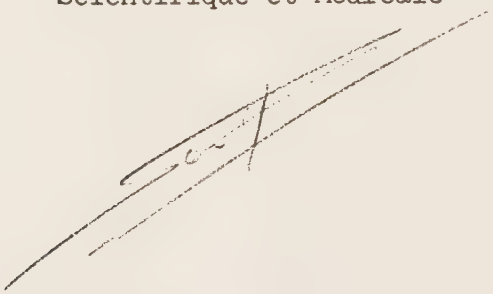
VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale